

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química

***ELIMINAÇÃO DE DIOXINAS EM CINZAS
VOLANTES COM NANOPARTÍCULAS DE FERRO***

João Filipe Remédios dos Reis

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

ORIENTADORES:

Professor Doutor Andrés Fullana
Professor Doutor Mário Eusébio

**Lisboa
2009**

Nº de arquivo _____

Copyright _____

Agradecimentos

Queria agradecer ao Professor Ignácio Gullon e a Professora Isabel Fonseca que possibilitaram que este estágio fosse possível. Agradeço também todo o apoio, orientação e conhecimentos que me foram transmitidos pelos professores, Andrés Fullana e o Professor Mário Eusébio. E aos amigos que me ajudaram durante estes meses de estágio com toda a colaboração e amizade, Ignácio Aracil, Maria Dolores Rey, Lorena Dolores Rey, Bruno Nogueira, David Aracil, José Leitão, Gonçalo Duarte.

Resumo

O objectivo principal deste trabalho é realizar um estudo sobre formas de eliminar PCDD/Fs (mais conhecidas simplesmente por dioxinas), presentes em cinzas resultantes de incineração de resíduos urbanos, através da aplicação de um tratamento com nano partículas de ferro.

Existiu uma recolha de informação, sobre métodos analíticos para identificar, analisar e quantificar, a nível laboratorial, compostos contaminantes resultantes dos processos de destruição térmica nomeadamente os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), compostos clorados como os Clorobenzenos (ClBzs), clorofenóis (ClPhs) e as dioxinas e furanos (PCDD/Fs).

Neste trabalho foi ainda realizado uma pesquisa bibliográfica, sobre os processos de formação de contaminantes em incineradoras com incidência maior sobre as dioxinas, tratamento térmico de resíduos urbanos, componentes da incineradora, sistemas de tratamento de efluentes, legislação em vigor sobre o problema em causa as dioxinas, cinzas e suas aplicabilidades entre outros temas.

Em termos dos resultados principais verificou-se que a quantidade de PCDD/Fs aumenta com os três solventes, quando aplicado o tratamento com as nano partículas de ferro, nomeadamente as nano partículas sintetizadas no laboratório. Verifica-se que o cloreto de ferro por si só já contém PCDD/Fs. No que se refere às nano partículas de ferro produzidas laboratorialmente, verifica-se um aumento em grande escala de dioxinas (nomeadamente a OCDF, existe uma aumento na ordem dos 50%), quando comparadas à quantidade existente na amostra inicial de FeCl_3 .

Através dos resultados analisados pode-se concluir que de uma forma generalizada, resultou num aumento da concentração de dioxinas/furanos com os tratamentos das nano partículas (e em concreto, com o tratamento das nano partículas sintetizadas no laboratório, houve um enorme aumento de OCDF, aproximadamente entre os 50-80 %). Tal facto justifica-se com a análise aos resultados dos ensaios realizados às nano partículas, onde se verificou que, o cloreto de ferro por si só já continha um numero considerável de dioxinas e ao serem sintetizadas as nano partículas, este numero aumenta consideravelmente (em particular a OCDF). Resumindo, o aumento do numero das dioxinas é justificado pela aplicação do tratamento das nano partículas, pois estas já possuem dioxinas resultantes da sua preparação (dioxina é um produto da reacção). Nas condições em que foi realizado este estudo, ocorre a formação de dioxinas a baixas temperaturas.

ABSTRACT

The main objective of this work is to perform a study on possible processes to eliminate PCDD/Fs (commonly known as dioxins), which are found in ashes, which come from the incineration process of urban waste, applying a treatment which uses iron nano-particles.

Another objective is to gather information about analytical methods which will allow us to identify, analyze and quantify, on a laboratory scale level, contaminants present in the process of thermal destruction, namely the cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), chlorinated compounds such as Chlorobenzenes (ClBzs), Chlorophenol (ClPhs), dioxins and furan compounds (PCDD/Fs).

The final objective of this work is to perform a bibliographic research regarding the formation process for contaminants in incinerating facilities, with special focus on dioxines, thermal treatment of urban waste, incinerator components, effluent treatment systems, and current legislation referring to the problem of dioxines, ash and how it applies to other subjects.

In regards to the main results, it was found that the amount of PCDD/Fs increases with the three solvents, when the treatment with the carbon nano-particles is used, namely the lab-synthesized nano-particles. It was also found that iron chloride, by itself already contains PCDD/Fs. Referring to the iron nano-particles produced in the lab, there is a large scale increase of dioxins (namely OCDF, which increase 50%), when compared to the existing amount in the initial sample of FeCl_3 .

After analyzing the results, we concluded that in a general way, the treatment with nano-particles resulted in an increase of furans/dioxins (and using the lab-synthesized particles, there was a huge increase of OCDF, 50-80 %). This is justified from analysis of the essays performed with the nano-particles, where it was found that the iron chloride had by itself a considerable number of dioxins, and when the nano-particles were synthesized, the amount increased considerably (especially OCDF). In short, the increase of dioxin amount is justified by the nano-particle treatment, because these already contain dioxins as a result of their preparation (the dioxins are a reaction side-product). In the conditions this study was performed in, there occurs dioxin formation at low temperatures.

Índice

1.	Revisão bibliográfica.....	1
1.1	Introdução	1
1.2	Formação de dioxinas em incineradoras dedicadas.....	8
1.2.1	Balço Global de Dioxinas numa incineradora.	10
1.2.2	Elementos de uma Incineradora	11
1.3	Formação de contaminantes nos processos de combustão.....	16
1.3.1	Partículas sólidas	17
1.3.2	Gases Ácidos (CO ₂ , NO _x , SO ₂ , HCL, HF).....	17
1.3.3	Metais Pesados	18
1.3.4	Produtos de Combustão incompleta.	18
	Compostos formados a altas temperaturas.	20
	Compostos formados a baixas temperaturas.....	22
1.4	Dioxinas/Furanos (PCDD/Fs).	23
1.4.1	Dioxinas – Características físico-químicas.	23
1.4.2	Dioxinas – E sua toxicidade.	26
1.4.3	Fonte de produção de Dioxinas/Furanos.....	28
1.4.4	Mecanismos de formação PCDD/Fs.....	30
1.4.5	Transporte e distribuição no meio ambiente	33
1.4.6	Formas de exposição e efeitos na saúde humana.	34
1.4.7	Processos específicos para a eliminação de dioxinas	35
2.	Materiais e métodos	39
2.1	Materiais.....	39
2.1.1	Cinzas volantes.....	39
2.1.2	Nanopartículas de Ferro	40
	Preparação das nanopartículas de ferro	40
	“Declaração Metálica”	41
2.1.3	Gasolina, n-Hexano e Dissolvente Universal.....	42
2.2	Métodos Experimentais, análises e procedimento experimental.....	43
2.3	Explicação dos ensaios realizados.	49
3.	Resultados e Discussões.	50
3.1	Resultado do conteúdo de dioxinas e furanos para uma amostra de cinzas.....	51

3.2	Resultados referentes ao primeiro conjunto de ensaios.	53
3.2.1	Resultados referentes aos clorobenzenos e clorofenóis	56
3.2.2	Resultados referentes aos PAHs.	59
3.3	Resultados referentes ao segundo conjunto de ensaios.....	61
3.3.1	Estudo da extracção das dioxinas nas cinzas utilizando diferentes solventes.	62
3.3.2	Estudo da remoção de dioxinas aplicando diversos tratamentos de nanopartículas de ferro.	63
3.3.3	Toxicidade equivalente, nos diversos ensaios.....	69
3.4	Resultado do conteúdo de dioxinas e furanos para amostras de nanopartículas de ferro obtidas através do cloreto de ferro (branco) e cloreto de ferro (FeCl ₃).....	71
3.5	Resultado do conteúdo de dioxinas e furanos para o ensaio de caracterização do solvente gasolina (branco).	73
4.	Conclusões.....	75
5.	Trabalho futuro.	77
Apêndice A - Problemática Global dos resíduos		79
Apêndice A.1. Convenção de Estocolmo.		81
Apêndice A.2. Pirólise de resíduos		84
Apêndice A.3. Combustão de Resíduos		85
Apêndice B - Descrição detalhada do Equipamento utilizado.		87
Apêndice B.1. Balança		87
Apêndice B.2. Extractor Soxhlet.....		87
Apêndice B.3. Rota vapor.....		88
Apêndice B.4. Equipamento Power-Prep tm		89
Apêndice B.5. Cromatografia de gases com espectrometria de massas (GC-MS). 91		
Apêndice B.6. Cromatografia de gases com espectrometria de massas de alta resolução (HRGC-HRMS).		96
Apêndice C - Resultados do Segundo conjunto de ensaios.....		101
Apêndice D - Exemplos de cromatogramas		113
BIBLIOGRAFIA		115

Índice de Figuras

Figura 1-1. Principais fontes de emissão de dioxinas (dados relativos a 2001), [54].	9
Figura 1-2. Balanço global à dioxina numa incineradora, dados recolhidos em estudos realizados por Fabrellas, 2001 e Abad, 2002, [28].	10
Figura 1-3. Esquema geral de uma planta de incineração de resíduos com recuperação de energia, (fonte: Greenpeace.org).	11
Figura 1-4. Esquema genérico de uma incineradora, onde mostra onde as dioxinas são formadas (zona a amarelo).	14
Figura 1-5. Classificação dos tipos de produtos de combustão incompleta.	19
Figura 1-6. Estrutura geral dos compostos clorados aromáticos [27].	22
Figura 1-7. Ilustração da dioxina (TCDD – 2,3,7,8).	23
Figura 1-8. Estrutura das dioxinas/furanos: As posições de 1 a 8 podem estar ligadas com hidrogénio ou cloro.	24
Figura 1-9. 2,3,7,8 – TCDD.	26
Figura 1-10. Mecanismo de formação de PCDD em cinzas volantes catalisados através de precursores a partir de fenóis clorado.	31
Figura 1-11. Mecanismo de formação de PCDF em cinzas volantes catalisados através de Precursores.	32
Figura 1-12. Ciclo de “vida” das dioxinas a partir de uma possível fonte. (UNEP, 2003)	33
Figura 2-1. Imagem das nanopartículas de Fe ⁰ sintetizadas, obtida através da T.E.M. (microscopia electrónica de transmissão).	40
Figura 2-2. Esquema do método conjunto para a análise de PCDD/Fs.	43
Figura 3-1. Esquema ilustrativo da sequência dos ensaios realizados.	50
Figura 3-2. Gráfico referente ao resultado do conteúdo de PCDD/Fs presentes numa amostra de cinza.	52
Figura 3-3. Gráfico referente ao conteúdo dos clorobenzenos, aplicando o solvente, gasolina.	57
Figura 3-4. Gráfico referente ao conteúdo dos PAHs, aplicando os solvente, gasolina e dissolvente universal.	60
Figura 3-5. Gráficos referentes à percentagem relativa de abundância em pg/g (perfis).	66
Figura 3-6. Gráfico referente ao conteúdo de PCDD/Fs presentes nas amostras de cloreto de ferro e nas nanopartículas sintetizadas laboratorialmente.	72
Figura A-1. Pirâmide de gestão sustentável de resíduos e a “teoria” dos 3 R’s.	79
Figura A-2. Países Aderentes à Convenção de Estocolmo.	81
Figura A-3. Sequência de um processo de pirólise num sólido.	84

Índice de Tabelas

Tabela 1-1. Compostos pertencentes à lista dos 16 PAHs (USEPA, 1998).....	21
Tabela 1-2. Principais propriedades das PCDDs tetracloradas às octacloradas.	25
Tabela 1-3. Factores de toxicidade equivalente para os PCDD/PCDFs.....	27
Tabela 1-4. Principais fontes de produção de dioxinas e furanos.	29
Tabela 1-5. Valores limites de emissão para a atmosfera em instalações de incineração de RSU, [10].	35
Tabela 1-6. Esquema das distintas técnicas para o controlo e eliminação das PCDD/Fs.	36
Tabela2-1 Exemplo de composição química em %, das cinzas resultantes da incineração dos RSU, [52].	39
Tabela 2-2. Padrões utilizados nas análises dos PCDD/Fs segundo o método EPA 1613 (fornecidos pela Wellington Laboratórios), [49].	47
Tabela 2-3. Intervalo de recuperações dos distintos isómeros permitidos pelo método EPA 1613.	47
Tabela2-4 Padrão utilizado nas análises dos PAHs [49].	48
Tabela 2-5. Nomenclatura dos ensaios realizados.	49
Tabela 3-1. Resultado do conteúdo de PCDD/Fs e da toxicidade equivalente com o critério I-TEQ numa amostra de cinza.	51
Tabela 3-2. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas e furanos e com a toxicidade equivalente dos três critérios I-TEQ, WHO-TEQ (ano de 1998 e 2005); referente ao ensaio R1.	53
Tabela 3-3. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas e furanos e com a toxicidade equivalente dos três critérios I-TEQ, WHO-TEQ (ano de 1998 e 2005); referente ao ensaio F1.	54
Tabela 3-4. Conteúdo de clorobenzenos	56
Tabela 3-5. Conteúdo de PAHs.	59
Tabela 3-6. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com os diversos solventes.....	62
Tabela 3-7. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com o solvente hexano e com os diversos tratamentos.	63
Tabela 3-8. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com o solvente universal e com os diversos tratamentos.	63
Tabela 3-9. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com o solvente gasolina e com os diversos tratamentos.	64
Tabela 3-10. Percentagem relativa à abundância, em pg/g (perfil).	65
Tabela 3-11. Conteúdo de PCDD/Fs totais nas cinzas volantes, obtidos no solvente hexano e com os diversos tratamentos.....	67
Tabela 3-12. Conteúdo de PCDD/Fs totais nas cinzas volantes, obtidos no solvente universal e com os diversos tratamentos.	67
Tabela 3-13. Conteúdo de PCDD/Fs totais nas cinzas volantes, obtidos no solvente gasolina e com os diversos tratamentos.	67
Tabela 3-14. Toxicidade equivalente utilizando o critério I-TEQ.....	69

Tabela 3-15. Percentagem relativa à toxicidade de cada composto, pg I-TEQ/g (perfil).	70
Tabela 3-16 Resultado do conteúdo de PCDD/Fs numa amostra de cloreto de ferro (FeCl_3).	71
Tabela 3-17 Resultado do conteúdo de PCDD/Fs numa amostra de nanopartículas de ferro obtidas através da reacção do FeCl_3 com NaBH_4	72
Tabela B-1. Condições cromatográficas utilizadas nas análises dos PAHs, clorofenóis e clorobenzenos.	92
Tabela B-2. Temperaturas no cromatógrafo.	92
Tabela B-3. Ordem de aparecimento, assim como as massas dos iões principais dos 16 PAHs e dos padrões deuterados analisados em modo SIR..	93
Tabela B-4. Congéneres, isómeros e massas principais medidas em análises de clorobenzenos e clorofenóis.	93
Tabela B-5. Condições de operação utilizadas no HRGC-HRMS.	97
Tabela B-6. Temperaturas de lançamento para as análises de PCDD/Fs no cromatógrafo HRGC-HRMS.....	97
Tabela B-7. Relação de massas exactas de PCDD/Fs analisadas no HRGC – HRMS.	98

Índice de Abreviaturas

CIBzs – Clorobenzenos;

CIPhs – Clorofenóis;

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano;

GC-GM – Espectrómetro de massas com cromatografia de gases;

HRGC-HRMS - Espectrómetro de massas com cromatografia de gases de alta resolução;

IPPC - International Plant Protection Convention;

I-TEQ – Quantidade de toxicidade equivalente, (valores internacionais);

NIST – National Institute of Standards and technology;

MTD – Melhores Técnicas Possíveis;

PACs – Compostos Aromáticos Policíclicos;

PAHs – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos;

PCBs – Policlorobifenilos;

PCDDs – Policlorodibenzeno- p –dioxina;

PCDFs – Policlorodibenzeno-furano;

PCN – Policloronaftaleno;

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes;

PVC – Cloreto de Polivinila;

PVDC – Policloreto de Vinilideno;

RSU – Resíduos sólidos Urbanos;

SIR – Selective Ion Recording;

UNEP – United Nations Environment Programme;

US EPA – United States Environmental Protection Agency;

UV – Radiações ultra violeta;

Who-TEQ – Quantidade de Toxicidade Equivalente, (valores da organização mundial para a saúde).

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) e policlorodibenzofuranos (PCDFs), ou vulgarmente conhecidos por dioxinas, são um produto secundário de processos químicos industriais e térmicos. A maioria destes compostos apresentam elevada toxicidade, causando por isso diversos efeitos tóxicos nos humanos, sendo reconhecidamente um desregulador hormonal, além de afectar os sistemas imunológicos e reprodutivos, possuem também efeitos cancerígenos, [1].

A exposição humana a este tipo de compostos é maioritariamente (aproximadamente 90%), [2], realizada pela via da ingestão oral, ou seja, quando a cadeia alimentar se encontra contaminada pelas dioxinas. A presença de dioxinas na cadeia alimentar humana, ficou demonstrada por exemplo quando em 1999 se restringiram todos os produtos de origem belga, devido à utilização de farinhas animais contaminadas com dioxinas, nomeadamente na alimentação de aves de capoeira, [3]. A União Europeia viu-se por isso obrigada a adoptar limites máximos relativos ao teor de dioxinas presentes nos géneros alimentícios (3 pg/g de gordura), sendo o Regulamento (CE) Nº 199/2006 da Comissão de 3 de Fevereiro de 2006, que fixa estes teores máximos, assim como a dose de ingestão semanal admissível que é de 14 pg TEQ/kg de peso corporal.

O reconhecimento da elevada toxicidade destes contaminantes é mais do que suficiente, para impor a identificação das fontes de dioxinas e reduzir ou eliminar as emissões para o ambiente. Actualmente uma das maiores fontes de dioxinas é a incineração tendo sido pela primeira vez identificadas em emissões de incineradoras de resíduos urbanos (quer em cinzas, quer nos gases libertados), em 1977, na Holanda por Kees Olie e colaboradores, [4]. E como os resíduos sólidos urbanos são gerados cada vez em maior quantidade, constituem um verdadeiro problema para a sociedade actual, crescendo assim a necessidade da utilização de incineradoras, para solucionar de uma forma rápida mas não a mais adequada perante este problema. No apêndice A faz-se uma descrição detalhada da problemática ambiental das dioxinas.

Primariamente pensou-se que, desde que o forno da incineradora, fosse operado a altas temperaturas, todas as dioxinas e furanos seriam destruídos, [5], tal ideia verificou-se ser errada, sendo mais tarde demonstrado que as dioxinas poderiam ser formadas novamente depois dos fluxos de gases deixarem a câmara de combustão, [6;7]. Ficou assim bem claro que se os fluxos de gás originados de uma incineradora, forem passados por exemplo através de diapositivos de controlo de poluição do ar, que operam a temperaturas na ordem dos 200 a 400°C, pode acontecer um aumento de mais de cem vezes na formação de dioxinas e furanos, [8], onde as cinzas volantes retidas nesses diapositivos são “contaminadas” pelas dioxinas. Resumindo, a formação dos PCDD/Fs é favorecida após a combustão onde há o resfriamento do gás de exaustão, onde se deve considerar fortemente a presença de dioxinas nas cinzas volantes e sedimentares, [9], pois estima-se que hoje em dia as dioxinas liberadas pelas incineradoras sejam na ordem de cem vezes propagadas mais através das cinzas do que através das emissões para o ar. Para uma melhor percepção consultar capítulos seguintes.

De forma a reduzir a liberação destes contaminantes resultantes das incineradoras muitos processos têm vindo a ser utilizados e outros desenvolvidos, assim como a existência de inúmeras leis de controlo das emissões que foram estabelecidas. Nomeadamente a directiva 2000/76/CE do parlamento europeu, [10], que obriga as incineradoras a respeitarem os limites estabelecidos nesta directiva. Para o caso concreto deste trabalho, as PCDD/Fs, não podem superar os $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$, em emissões de gases para a atmosfera. Porém até há poucos anos atrás, as instituições de fiscalização, davam pouca importância à problemática das dioxinas e furanos liberados através das cinzas, sendo estas colocadas diariamente em aterros municipais, claro que atendendo ao seu tempo reduzido de vida útil (dos aterros) e às crescentes exigências de segurança ambiental (de modo a evitar a contaminação dos solos e águas subterrâneas), é cada vez mais limitada e dispendiosa a sua deposição nestas infra-estruturas. Existem casos também, em que as cinzas são utilizadas como fertilizantes, contaminando desta forma os terrenos e entrando por isso directamente na cadeia alimentar. Hoje em dia em muito poucos países existe regulação e controlo sobre estas cinzas, mas os primeiros passos começam a ser dados, como por exemplo através da instituição US EPA (United States Environmental Protection Agency), que fixa um limite de concentração máxima de 1 ppb I-TEQ para permitir utilizações futuras, [21; 22]. De referir também que estas cinzas são consideradas resíduos perigosos, não só pela presença de compostos orgânicos tóxicos mas também inorgânicos (metais pesados) em diversas formas (óxidos, hidróxidos, carbonatos, cloretos, silicatos, sulfatos, fosfatos, fluoretos).

E através da consciencialização de que este não é um problema inerente a um único país e que este não respeita as fronteiras entre os países, cresceu a necessidade de criar uma convenção internacional com força jurídica e de aplicação universal, colmatada com a convenção de Estocolmo. Para mais informações sobre a convenção de Estocolmo pode consultar o Apêndice A.1.

Apesar de tudo, o uso das cinzas pode ser valorizado, se devidamente tratadas e inertizadas, ao invés de estas serem enviadas para instalações de retenção de resíduos perigosos. Estas poderiam ser reaproveitadas por exemplo em pavimentos nas infra-estruturas rodoviárias, para fazer argamassa de cimento e betão, para estabilização de solos em obras de engenharia civil e em último caso poderiam ser depositadas em aterros (para a sua cobertura), sem que daí resultassem problemas ambientais, [12, 13, 14].

De forma a podermos ter uma noção da realidade da grandeza deste problema e que de facto possui viabilidade para as aplicações em cima mencionadas, em Portugal durante o ano 2006 foram produzidas aproximadamente cerca de 4.500.000 toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) das quais 22% foram incineradas, os resíduos resultantes da combustão constituem cerca de 30%, em peso, do material incinerado, portanto cerca de 300.000 toneladas no ano de 2006, [15].

Hoje em dia os métodos utilizados para a remediação e tratamento das cinzas contaminadas pelas dioxinas passam pela biorremediação (apesar de não existirem dúvidas quanto à eficiência dos microrganismos na destruição das dioxinas, este é um método que requer um longo período de tempo, várias semanas, para eliminar as dioxinas), [57]; pelo tratamento através da tecnologia de plasma térmico (sendo esta uma tecnologia limpa e com alta eficiência energética, ainda é uma tecnologia em desenvolvimento), [16]; pela vitrificação (que consiste na fusão da cinza com areia a 1200°C, seguida de um esfriamento rápido produzindo vidro, no entanto este método torna a incineração quase insustentável do ponto de vista económico); pela Lixiviação (extração através de um solvente líquido); pela cimentação (consiste na solidificação de um bloco de cimento que envolve o resíduo perigoso, este método não é muito viável pois, apesar de evitar a lixiviação a curto prazo, o

desgaste provocado pela intempérie e pela erosão pode ocasionar com o passar do tempo, a libertação dos contaminantes para o meio ambiente ou seja, é apenas um adiar do problema). Estudou-se a nível laboratorial a degradação das dioxinas, através de sistemas de água super crítica (água oxigenada) que é capaz de oxidar as dioxinas presentes em cinzas volantes, mas necessita de altas condições de pressão e temperatura. A degradação através de radiações UV, solares, raios gama, também foram estudadas, contudo necessitam de tempos de radiação muito prolongados para obter altas conversões. Por fim, a decloração catalítica (por exemplo no uso do paládio ou da platina) de extractos de cinzas contaminadas com dioxinas foi estudada com sucesso e com grandes possibilidades de aplicação industrial, [21; 23].

Para uma melhor percepção, encontra-se de seguida, em forma de resumo listados todos os diferentes métodos utilizados no tratamento das cinzas contaminadas pelas dioxinas:

1. Biorremediação;
2. Tratamento através da tecnologia de plasma térmico,
3. Vitrificação;
4. Lixiviação;
5. Cimentação;
6. Sistemas de água super crítica;
7. Degradação através de radiações UV, solares e raios gama;
8. Decloração catalítica.

No presente trabalho, estuda-se a eficácia das nanopartículas de ferro, na remoção de dioxinas de cinzas volantes resultantes de centrais de incineração dedicada. Esta nova técnica consiste na aplicação de um tratamento de nanopartículas de ferro, pois estas já foram utilizadas com sucesso na decloração de outros poluentes orgânicos na presença de cloro, nomeadamente PCBs. O “metal” reduz os compostos clorados na sua forma declorada, devido às propriedades da sua superfície que permitem adsorver a

componente clorada. De referir também que, através da utilização deste tipo de material pode-se reduzir o custo de forma exponencial, tornando por isso a sua aplicação viável.

Vários estudos realizados por diversos autores indicam que deverá ser possível utilizar nanopartículas para a remoção de dioxinas e furanos. Nomeadamente através do estudo realizado por Patanjali Varanasi, Andrés Fullana e Sukh sidhu, em “A remediação de solos contaminados com PCBs utilizando nanopartículas de ferro” no ano de 2006, foi possível obter uma eficiência de 95% na destruição de PCBs na presença de ar e a uma temperatura cerca dos 300°C, utilizando as nanopartículas de ferro, [17]; nesse mesmo ano, Wei-xian Zhang e Daniel W.Elliott, em “A aplicação de nanopartículas de ferro para a remediação de águas subterrâneas”, demonstraram através de extensos estudos laboratoriais que as nanopartículas de ferro são mais eficientes no tratamento de águas contaminadas por solventes orgânicos clorados, PCBs e pesticidas organoclorados, que as micro partículas, pois apesar do seu menor tamanho de partícula, esta característica reflecte-se numa maior área de superfície, ou seja numa maior área de contacto, [18]. Nestas aplicações de adsorção, através das nanopartículas, existem outros estudos de revisão dos quais é de relativa importância destacar a “Decloração de dioxinas presentes em águas sub-críticas através do ferro de valência zero”, estudo realizado por Nikolay Kluyev, Andrei Cheleptchikov e Vladimir soyfer no ano de 2002, onde foi descoberto que o ferro de valência zero pode ser aplicado para a decloração da OCDD em água a 250°C e a uma pressão equilibrada, [19]; e a “Redução do carbono tetraclorado e do clorofórmio através de nanopartículas de Fe e Fe/Ni: comparação com micro partículas de Fe e Zn, estudo realizado por Jing Feng e Teik-Thye Limem 2004, neste estudo foi possível provar que as nanopartículas sintetizadas conseguem rapidamente (20 minutos para as nanopartículas de Fe/Ni e 60 minutos para as nanopartículas de Fe) e na sua totalidade, degradar o carbono tetraclorado e o clorofórmio enquanto as micro demoram cerca de quatro horas, [20].

Em todos estes trabalhos foi possível provar a capacidade de redução à sua forma decolorada de compostos orgânicos clorados, o que levou a esperar que seria possível também demonstrar a efectividade destes tratamentos em cinzas volantes contaminadas com dioxinas. Com este trabalho, propõe-se colmatar, a inexistência de estudos sobre a adsorção e redução de dioxinas através das nanopartículas de ferro, considerando-se por isso um estudo inovador. Este último ponto, servirá como base de explanação para este trabalho, verificando, se a hipótese anteriormente considerada é válida.

Para tal, temos de começar por compreender melhor todos os processos envolvidos nesta investigação. Este estudo é iniciado com uma análise pormenorizada do “ciclo de vida da dioxina e outros contaminantes” dentro de uma incineradora, desde a sua formação, ao seu controlo e por fim deposição; seguida de uma exposição sobre o composto da “dioxina”, das nanopartículas de ferro, do equipamento e materiais utilizados no presente estudo e por fim uma pequena explanação sobre os métodos analíticos e experimentais.

1.2 Formação de dioxinas em incineradoras dedicadas.

A combustão de resíduos não é uma nova actividade. Plantas de incineradoras de resíduos foram construídas em Inglaterra e Alemanha no fim do século 19. A primeira incineradora em Portugal foi construída no desenrolar do século 20, mas hoje em dia a incineração tornou-se mais comumente usada para a eliminação dos resíduos, sendo um verdadeiro método para o tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU).

Apesar disto, os prós e contras do tratamento térmico de resíduos, têm sido e continuam a ser extremamente debatidos por cientistas e activistas ambientais. As emissões indesejadas para a atmosfera, se os flue gases não forem devidamente limpos, libertam compostos como os PCDD/Fs, metais pesados e gases ácidos como dióxido de enxofre. Resíduos na forma de cinzas são também produzidos e são considerados como uma preocupação ambiental. Contudo, a incineração dos resíduos sólidos urbanos também tem as suas vantagens, sendo a mais importante a capacidade de reduzir por combustão, o volume e massa dos resíduos sólidos urbanos em cerca de 90% e 80% respectivamente, prevendo também a recuperação da energia exotérmica, [24]. Pelo que a solução através da incineração, é muito controversa.

A incineração dos resíduos sólidos urbanos (RSU) têm sido considerado como um dos mais sérios contribuidores nas emissões de dioxinas, a julgar pela alta concentração nos gases e nas cinzas volantes, seguidos pelos outros perfis típicos de combustão (como se pode observar pela figura 1-1), [25].

Com um melhor conhecimento na formação de dioxinas, as altas concentrações são agora encontradas em cinzas volantes e em produtos resultantes dos aparelhos de controlo de poluição do ar. Apesar das novas tecnologias utilizadas nas novas plantas de incineração permitirem reduzir a emissão de algumas substâncias químicas, não se há conseguido eliminá-las na sua totalidade, assim como outros produtos resultantes da incineração não desapareceram tais como cinzas volantes e cinzas de fundo. E em boa verdade, a redução das emissões das dioxinas e outros compostos perigosos para a atmosfera, leva a um aumento da presença destes compostos tóxicos nos outros resíduos resultantes da incineração, [26].

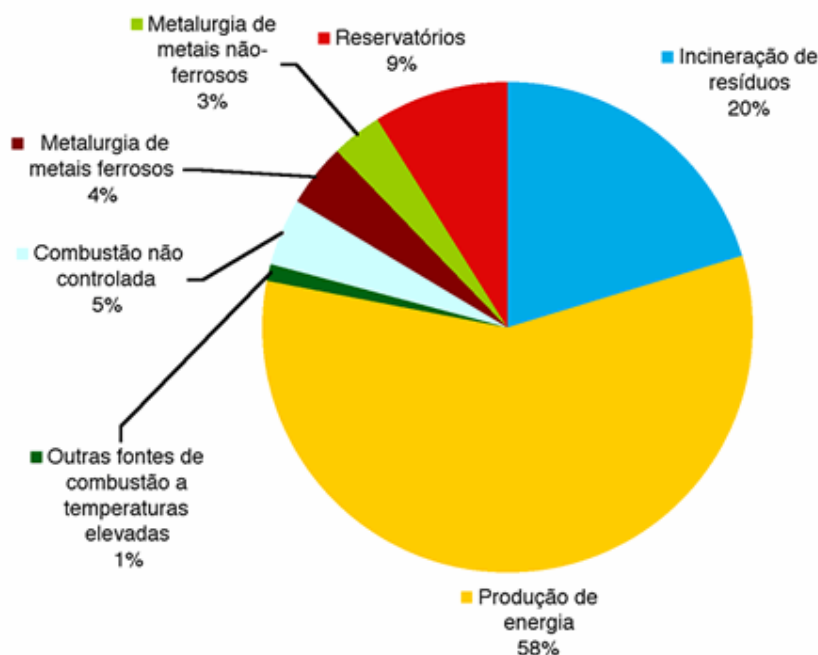


Figura 1-1. Principais fontes de emissão de dioxinas (dados relativos a 2001), [54].

1.2.1 Balanço Global de Dioxinas numa incineradora.

Mesmo antes da incineração há que ter em conta que os RSU já contêm dioxinas, apesar de já se ter demonstrado que no processo da incineração de resíduos se produz dioxinas. Por exemplo no cálculo do balanço de massas que se realiza na actualidade e no passado às plantas de incineração, demonstra que a quantidade de dioxinas que saem, é superior às que entram, pelo que por si só demonstra que estas se produzem dentro da planta de incineração. Como se pode verificar pelo balanço global realizado na figura abaixo. É também de referir que existe uma importante saída de dioxinas através das cinzas volantes e que nos gases de saída através da chaminé estão de acordo com os limites impostos ou seja $<0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$.

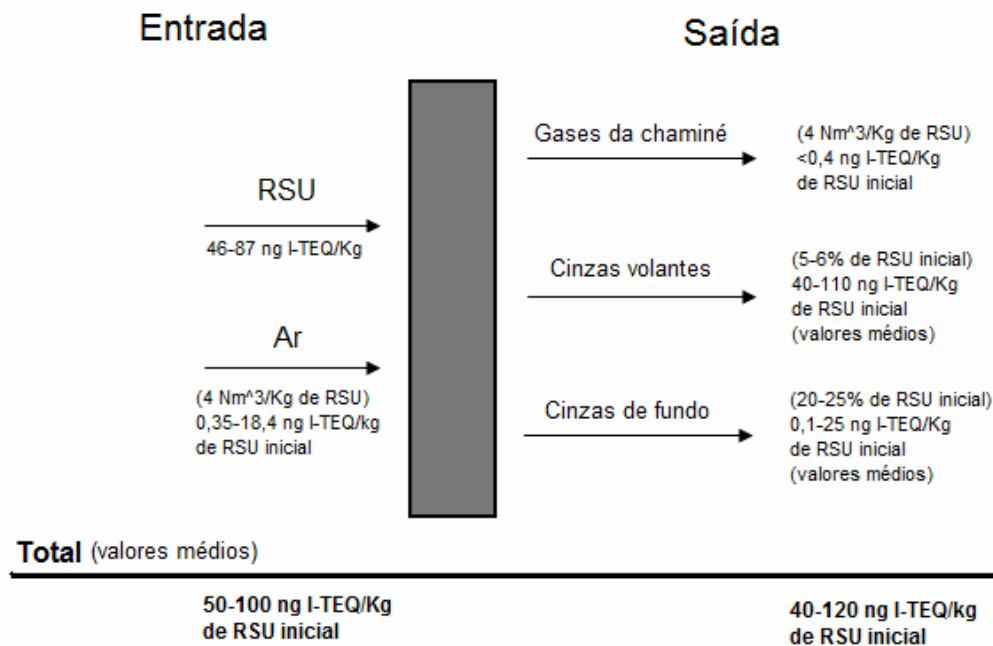


Figura 1-2. Balanço global à dioxina numa incineradora, dados recolhidos em estudos realizados por Fabrellas, 2001 e Abad, 2002, [28].

1.2.2 Elementos de uma Incineradora

As plantas de incineração podem empregar tecnologias muito distintas e na realidade cada incineradora apresenta um desenho diferente. Não obstante, em prática todas as plantas incineradoras se podem diferenciar nos seguintes elementos, [45]:

- Sistema de armazenamento de resíduo;
- Sistema de alimentação de resíduo;
- Sistema de ventilação (introdução de ar e ou gases);
- Câmara de combustão;
- Alimentador auxiliar de combustível;
- Sistema de controlo de poluição;
- Sistema de tratamento de resíduos;
- Sistema de aproveitamento de energia.

De seguida é apresentado um esquema geral de uma planta de incineração, [29], figura 1-3:

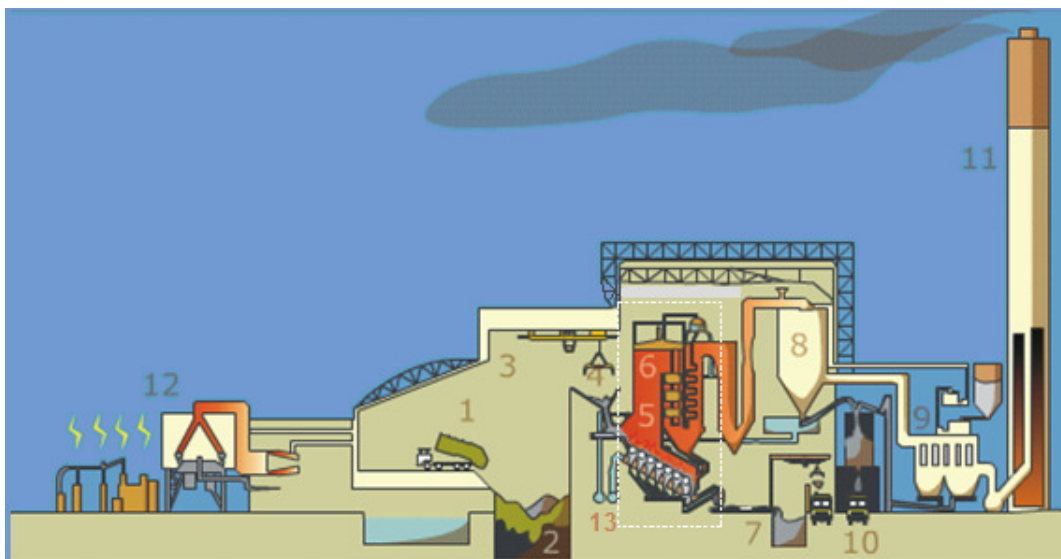


Figura 1-3. Esquema geral de uma planta de incineração de resíduos com recuperação de energia, (fonte: Greenpeace.org).

(1- Chegada dos resíduos; 2- Fosso de Armazenamento; 3- Grua; 4- Zona de alimentação; 5- Câmara de combustão primária; 6- Câmara de combustão secundária; 7- Cinzas de fundo; 8-

Tratamento de gases (ciclone); 9- Filtro de mangas; 10- Recolha de Cinzas; 11- Chaminé; 12- Sistema aproveitamento de energia; 13- Ventiladores)

Desta forma, desde a chegada dos resíduos à incineradora até à sua transformação num material inerte, o material sofre uma série de processos anteriormente referidos e que agora serão descritos mais pormenorizadamente:

1. Sistema de armazenamento e alimentação de resíduo. Como se mostra na figura 1-3, o armazenamento é realizado através de uma fossa e a alimentação ao forno é realizada mediante uma grua, isto para os resíduos sólidos. No caso de os resíduos serem líquidos poderíamos empregar tanques de armazenamento e estes seriam injectados mediante bombas ao forno.
2. Sistema de ventilação. Utilizam-se para conseguir que as correntes gasosas (tanto as de entrada de ar como as de saída dos gases de combustão) circulem de forma correcta. De uma forma geral usam-se ventiladores e estes existem em vários pontos da planta. Os que utilizam pressão positiva servem para introduzir ar ao sistema e os que utilizam pressão negativa servem para forçar a saída dos gases de combustão.
3. Câmara de combustão. Nesta câmara situa-se o forno de combustão, sendo constituído na realidade por duas câmaras de combustão. Aqui se produzem a maior parte das reacções, pois é, onde se encontram as mais altas temperaturas. Na câmara primária produz-se uma combustão por defeito de oxigénio, onde a temperatura é controlada (variando entre os 800 °C e os 1000 °C), evitando assim a síntese das cinzas, ou seja o resíduo sofre uma degradação pirolítica produzindo um resíduo carbonoso inicialmente e com a continuação da queima formam-se as denominadas cinzas e fundo. Na segunda câmara, é introduzido oxigénio em excesso de modo a conseguir uma destruição dos

compostos orgânicos voláteis formados em consequência da combustão incompleta do resíduo (nomeadamente a dioxina), a temperatura deveria ser maior que 900 °C e o tempo de residência superior a 2 segundos.

Existem vários tipos de fornos, mas dos mais utilizados se destacam o forno de leito fluidizado, forno de pisos, forno rotatório e o forno de grelha móvel.

De entre os tratamentos térmicos aplicáveis aos RSU anteriormente referidos (a pirólise e a combustão), o responsável pela formação de dioxinas é a combustão, pelo que é de extrema importância conhecer as suas propriedades e reacções envolvidas. Para tal consultar apêndice A.2.

4. Alimentadores auxiliares de combustível. São utilizados de forma a assegurar que se alcancem as condições necessárias de altas temperaturas durante todo o processo, sendo fundamentais para as operações de início.
5. Sistemas de controlo de poluição. São utilizados para eliminar os contaminantes produzidos na câmara de combustão. O sistema de controlo mais comumente utilizado é equipado com um ciclone, seguido de uma injeção de carvão activado de forma a remover as dioxinas nos flue gases e por fim a aplicação de um filtro de mangas.
6. Sistema de aproveitamento de Energia. O calor libertado na câmara de combustão pode ser utilizado para produzir energia eléctrica, aproveitado desta forma para o funcionamento da planta e no caso de existir excedente, pode-se vender à rede pública de abastecimento público.

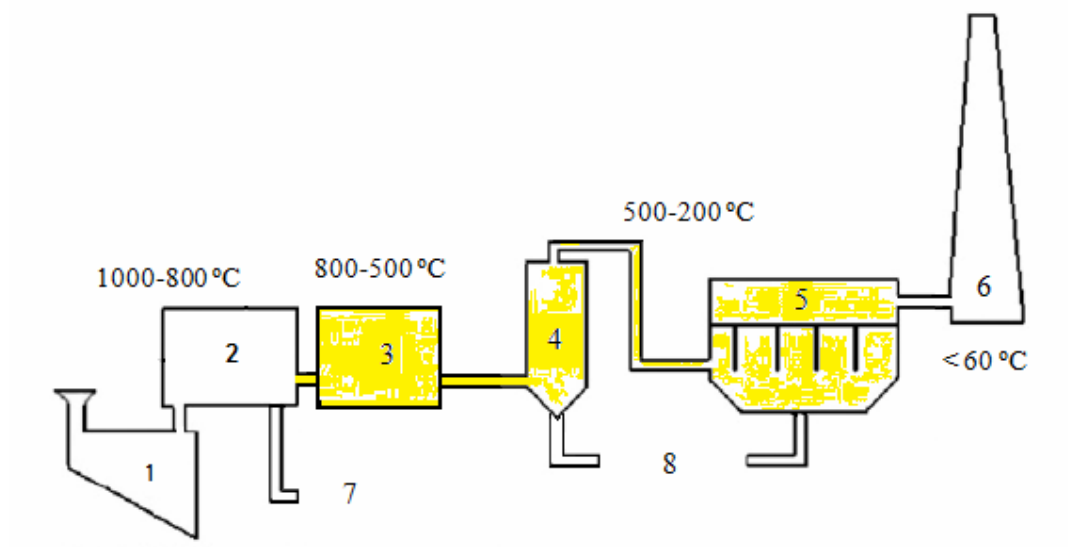


Figura 1-4. Esquema genérico de uma incineradora, onde mostra onde as dioxinas são formadas (zona a amarelo).

(1- Fosso de Armazenamento; 2- Câmara de combustão primária e secundária; 3- Sistema aproveitamento de energia; 4- Ciclone (tratamento de gases); 5- Filtro de mangas (tratamento de gases); 6- Chaminé; 7- Saída das cinzas de fundo; 8- Saída das cinzas volantes.)

A formação de dioxinas dentro de uma incineradora ocorre nomeadamente nas zonas pós-combustão, ou seja, nas zonas onde existe um resfriamento dos gases, mais concretamente na caldeira onde existe um aproveitamento da energia e nos sistemas de controlo de poluição do ar. A temperatura nestes dois sistemas reside entre os 200 a 800°C que aliado a um tempo de residência prolongado, representam as condições ideais para a formação de dioxinas através dos mecanismos de síntese de novo ou a partir de precursores (no capítulo 1.4.4, existe um estudo mais detalhado sobre estes mecanismos). A sua formação ocorre na superfície das cinzas volantes que se encontram em suspensão, sendo mais tarde colectadas.

Para além das duas condições mencionadas anteriormente há que referir outras de extrema importância para a emissão de dioxinas e furanos: a impossibilidade física de classificar os resíduos para incinerar (de modo a poder por exemplo identificar e retirar o PVC na alimentação); a pouca mistura entre o oxigénio e os resíduos a incinerar; a quantidade de cinzas em suspensão contendo na sua superfície cloro e carbono e metais que actuam como catalisadores, [30; 21; 32].

A formação das dioxinas e dos furanos pode ser evitada através da manipulação das condições de operação como está descrito mais pormenorizadamente no capítulo 1.4.7. Contudo algumas medidas tomadas na tentativa de evitar esta formação, esbarram com outros objectivos como é no caso do esfriamento rápido dos gases resultantes da câmara de combustão que não é compatível quando se pretende gerar energia através do aproveitamento do calor gerado, [31].

1.3 Formação de contaminantes nos processos de combustão.

Os contaminantes derivados dos processos de combustão podem-se dividir em três grandes grupos:

- Emissões para a atmosfera.
- Resíduos aquosos.
- Resíduos sólidos, as cinzas (cinzas de fundo e as volantes).

Os resíduos sólidos ou as cinzas podem-se classificar em dois grupos, dependendo da sua origem: cinzas de fundo e as cinzas volantes. As primeiras são de maior volume e provêm da grelha do forno de combustão. Contêm contaminantes inorgânicos de baixa volatilidade presentes no resíduo original mas com a particularidade de que ao reduzirmos para o tamanho de cinzas, os contaminantes se encontram em maior concentração. As cinzas voláteis provêm dos sistemas de limpeza de gases (ciclones, filtros, etc...) e as partículas inorgânicas podem conter metais pesados voláteis, PAC's (compostos aromáticos policíclicos) e dioxinas e por isso são consideradas como resíduos perigosos.

Os resíduos aquosos têm a sua principal origem nos sistemas de tratamento dos gases de saída, pelo que os contaminantes são os mesmos que os presentes nos gases de combustão.

Se por um lado as incineradoras presentes nos países mais desenvolvidos, têm a obrigação de cumprir todos os limites da legislação sobre as emissões, também é verdade que nos países menos desenvolvidos tal facto não se verifica, onde a falta de fiscalização é evidente, existindo por isso uma enorme liberação de contaminantes.

As emissões para a atmosfera são a fonte de contaminação mais importante das incineradoras. Os compostos emitidos para atmosfera podem-se classificar em, [33; 34]:

- Partículas Sólidas;
- Gases Ácidos;
- Metais Pesados;
- Produtos de combustão incompleta

1.3.1 Partículas sólidas

A emissão de partículas sólidas produzidas nas incineradoras tem várias origens: cinzas que pelo seu tamanho são arrastadas pelos gases de emissão, condensação de metais evaporados e fuligem. As partículas emitidas não têm um diâmetro uniforme e segundo o seu tamanho se classificam em partículas grossas ou finas, sendo o seu tamanho um factor muito importante na hora de avaliar os seus possíveis efeitos tóxicos.

Estas partículas terão muitos efeitos na poluição atmosférica: por um lado as partículas de tamanho pequeno podem produzir efeitos contaminantes por si próprias, aumentando o efeito estufa, evitam que as folhas das plantas e árvores realizem a fotossíntese de forma correcta e também têm um efeito negativo no sistema respiratório dos animais e no homem. Por outro lado as partículas de maior tamanho servem de meio de transporte de outros contaminantes.

1.3.2 Gases Ácidos (CO₂, NO_x, SO₂, HCL, HF)

Os gases ácidos são consequência da presença de cloro, flúor e enxofre nos resíduos e nos combustíveis empregados. Trata-se de produtos de combustão completa pelo que são desejáveis quando há uma combustão, devendo ser reduzidas as suas emissões através do tratamento de gases à saída ou através do controlo dos materiais e combustíveis utilizados. O seu efeito negativo para a atmosfera traduz-se na formação, por exemplo, do “smog” e da “chuva ácida”, pelo que a sua emissão está limitada.

1.3.3 Metais Pesados

Os metais pesados (cádmio, mercúrio, arsénico, cromo, cobalto, cobre, magnésio, vanádio e muitos outros), encontram-se presentes em muitos resíduos. Muitos deles e seus compostos, podem evaporar-se com as temperaturas a que trabalham os fornos de combustão, sendo emitidos para a atmosfera sobre a forma de aerossóis ou micro partículas. São-lhes atribuídos efeitos de contaminação ambiental, toxicidade e eco toxicidade.

1.3.4 Produtos de Combustão incompleta.

No caso particular das incineradoras, se fossem correctamente bem desenhadas deveriam, em teoria, transformar os hidrocarbonetos simples somente em dióxido de carbono e água. Mas a experiência prática, demonstra que não é possível, nem nos melhores sistemas de combustão, poder tornar a reacção completa neste ponto. Durante e depois da combustão os componentes dos RSU, dissociam-se e recombina-se, em centos, inclusive milhares de novas substâncias chamadas de produtos de combustão incompleta.

Os produtos de combustão incompleta podem-se dividir em dois grandes grupos dependendo da concentração em que se encontram nos gases de saída: macros contaminantes (gerados em maiores concentrações) e os micros contaminantes (formam-se em menores quantidades mas devido à sua alta toxicidade têm uma grande importância médio ambiental), [27].

Na figura 1-5, é representado o esquema da classificação dos distintos tipos de produtos de combustão incompleta, [27].

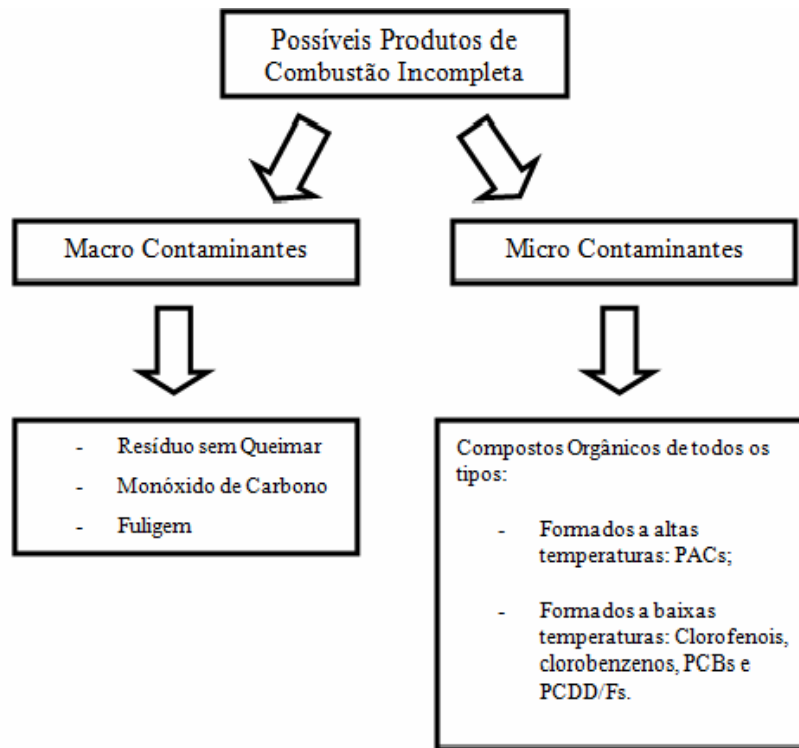


Figura 1-5. Classificação dos tipos de produtos de combustão incompleta.

O monóxido de carbono é o produto da combustão incompleta obtido em maior volume (não devendo superar em 0,1% de volume), sendo utilizado como indicador da eficácia da combustão. Os outros produtos de combustão incompleta obtidos em volumes importantes (macro contaminantes) são a fuligem e restos de resíduos sem queimar.

Os micro contaminantes podem ter duas origens: podem provir do resíduo incinerado e não terem sido destruídos na combustão, o que é muito difícil dadas as temperaturas normais de combustão numa incineradora; ou podem formar-se em consequência dos processos térmicos no forno.

Os micro contaminantes gerados no processo de combustão podem classificar-se em:

- Compostos da degradação térmica e reacções de piro síntese. Inclui-se as moléculas simples como o metano até compostos de alto peso molecular.
- Compostos formados nas zonas de altas temperaturas. São os compostos aromáticos policíclicos (PACs) com dois ou mais anéis de benzeno, formados como consequência de reacções de piro sínteses ou craqueamento dos compostos orgânicos pesados.
- Compostos formados na zona de pós-combustão. São compostos que se formam a temperaturas entre os 200 °C e os 400 °C mediante reacções catalisadas na superfície das partículas sólidas presentes no gás. Entre estes compostos destacam-se os micro contaminantes clorados, sendo os mais importantes: clorobenzenos, clorofenóis, policlorobifenilos (PCBs), dioxinas e furanos (PCDD/Fs).

Compostos formados a altas temperaturas.

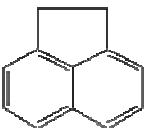
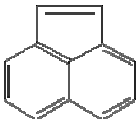
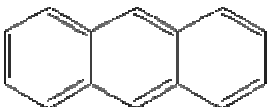
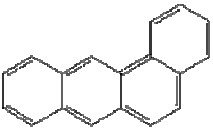
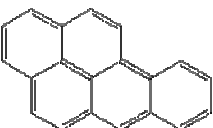
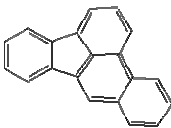
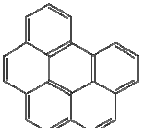
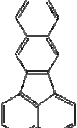
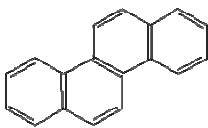
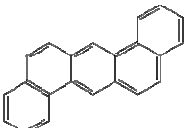
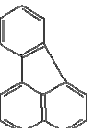
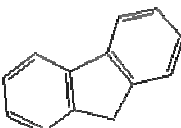
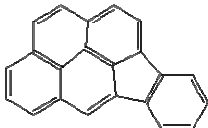
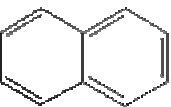
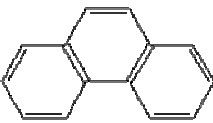
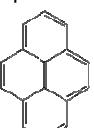
Dos PACs, os compostos mais estudados são os PAHs. A formação do primeiro anel é um passo decisivo no processo de síntese destes compostos. O primeiro anel aromático pode proceder directamente da decomposição do resíduo sólido ou pode-se formar como consequência da reacção entre os hidrocarbonetos ligeiros.

Os PAHs são um grupo de compostos muito numeroso, de carácter lipofílico, sólidos a temperatura ambiente e que se formam como resultado de uma combustão incompleta quer em processos naturais quer em processos de origem antropogenético. Os processos de origem antropogenético são considerados os de maior importância visto serem os de maior expressão, de

entre eles se podem destacar: centrais térmicas de carvão, fumo do tabaco, plantas de produção de alumínio, os tubos de escape dos veículos e por fim as instalações de incineração.

No que respeita ao controlo de emissões, normalmente quantificam-se 16 PAHs que são considerados como os mais perigosos segundo a Agência Meio ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). Na tabela seguinte (tabela 1-1) são demonstrados as estruturas desses 16 PAHs, dos quais destacam-se 7 devido ao seu potencial cancerígeno (sendo assinalados com um *), onde o benzo(a)pireno é considerado como o mais perigoso.

Tabela 1-1. Compostos pertencentes à lista dos 16 PAHs (USEPA, 1998).

Acenafteno 	acenaftileno 	antraceno 
benzo(a)antraceno* 	benzo(a)pireno* 	benzo(b)fluoranteno* 
benzo(ghi)perileno 	benzo(k)fluoranteno* 	criseno* 
dibenzo(a,h)antraceno* 	fluoranteno 	fluoreno 
indeno(1,2,3-cd)pireno* 	naftaleno 	fenantreno 
pireno 		

Compostos formados a baixas temperaturas.

De entre os compostos minoritários gerados na zona de baixa temperatura ou na zona de pós combustão, é de referir devido à sua importância os compostos clorados aromáticos tais como os Clorobenzenos (ClBzs), Clorofenóis (ClPhs), policloronaftalenos (PCNs), policlorobifenilos (PCBs), policlorodibenzofuranos (PCDFs), policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs). A estrutura molecular destes compostos é-nos apresentada na figura seguinte.

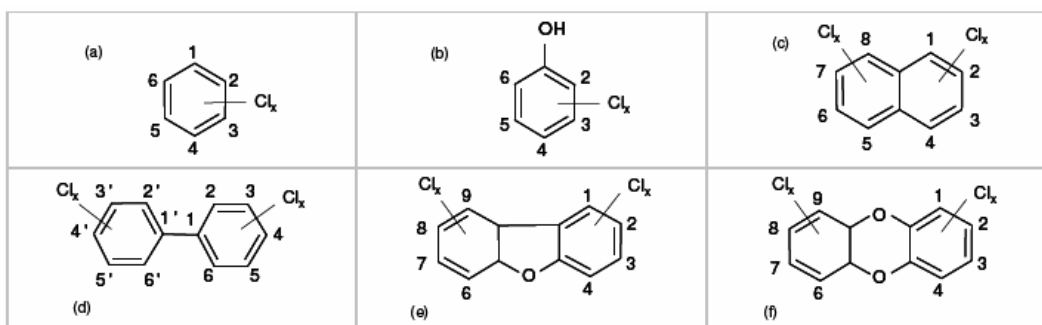


Figura 1-6. Estrutura geral dos compostos clorados aromáticos [27].

(a – ClBzs; b – ClPhs; c – PCNs; d – PCBs; e – PCDFs; f – PCDDs).

Dos micro contaminantes clorados os mais importantes, devido à sua grande toxicidade e sua problemática médio ambiental, são as dioxinas e os Furanos. De modo que, no seguinte capítulo, serão analisadas com mais detalhe as suas características.

1.4 Dioxinas/Furanos (PCDD/Fs).

Este capítulo foca-se essencialmente sobre um grupo dos denominados “POP”, mais concretamente as dioxinas. O termo “dioxinas” é a denominação comumente usada, embora não seja a nomenclatura química correcta para a classe química das substâncias organocloradas conhecida como dibenzo-p-dioxinas policlorados (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs).

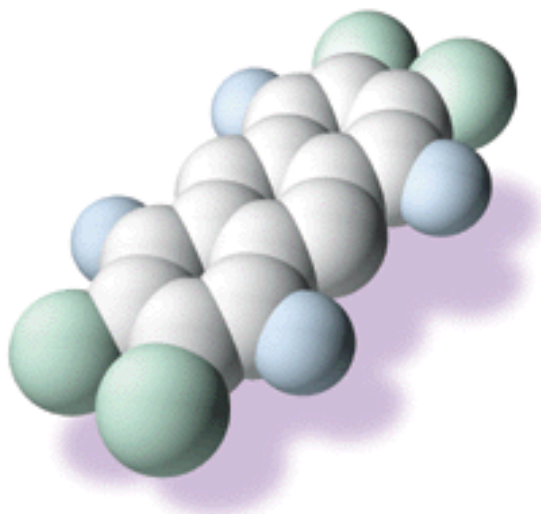


Figura 1-7. Ilustração da dioxina (TCDD – 2,3,7,8).

1.4.1 Dioxinas – Características físico-químicas.

A estrutura química das dioxinas é formada por dois anéis benzénicos, unidos entre si, mediante átomos de oxigénio, com vários átomos de cloro em redor dos anéis. Dependendo do numero de átomos de cloro e da sua posição em cada molécula de PCDFs e PCDDs temos diferentes congéneres e homólogos; desde os monoclorados até os octaclorados. Ambos os grupos têm 8 posições para ligar com átomos de hidrogénio ou cloro (ou com outros

halogénados). Para ter a possibilidade de identificação dessas 8 posições específicas, elas são marcadas com números de 1 a 8, figura 1-8, [35].

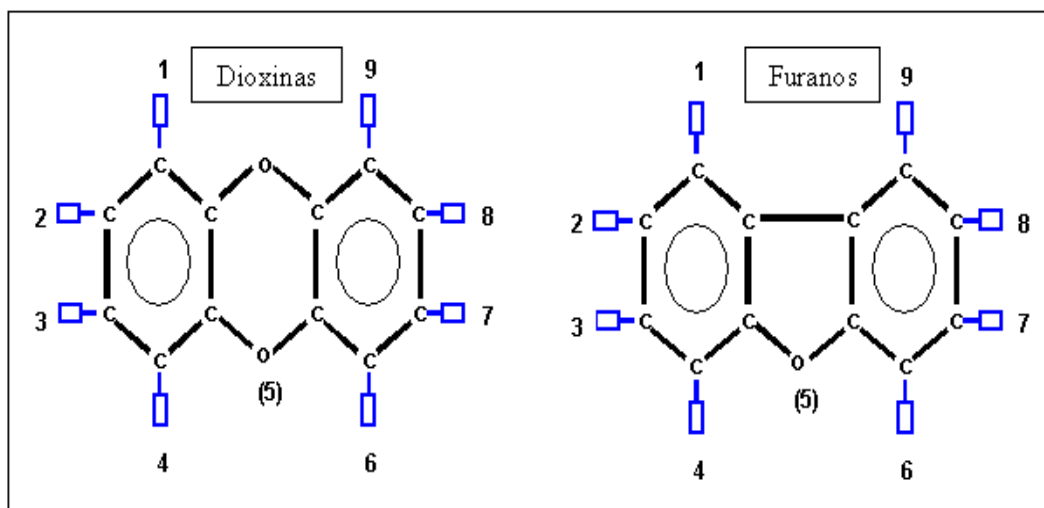


Figura 1-8. Estrutura das dioxinas/furanos: As posições de 1 a 8 podem estar ligadas com hidrogénio ou cloro.

O número total de compostos possíveis de PCDD/Fs é de 210, dos quais 75 correspondem a PCDDs e os restantes 135, a PCDFs.

Devido à sua similaridade estrutural os PCDD/Fs possuem propriedades físico e químicas semelhantes como por exemplo, [38; 39; 40; 42; 43; 45]:

- Existem sob a forma de agulhas ou de cristais de cor branca;
- Elevado ponto de fusão e ebulição, apresentando por isso uma grande estabilidade térmica (por exemplo o 2,3,7,8-TCDD decompõem-se termicamente apenas com temperaturas superiores a 750°C);
- Francamente solúvel em solventes apolares e praticamente insolúvel em água, dado ao seu carácter orgânico;
- Elevada estabilidade química, devido ao seu núcleo aromático e ao impedimento estereóquímico causado pela presença de átomos de cloro. Resistem por isso à maioria dos compostos

químicos e à degradação biológica pela maior parte dos microrganismos.

- Conforme o seu grau e posição de substituição no esqueleto da molécula-mãe (dibenzeno-p-dioxina), assim são mais ou menos tóxicos;
- Carácter hidrofóbico e com a possibilidade de bioacumulação observando-se uma relação de proporcionalidade directa para cada um destes factores da toxicidade crónica.

Tabela 1-2. Principais propriedades das PCDDs tetracloradas às octacloradas.

Propriedades	TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD
Peso molecular (g)	322	356,4	390,9	425,3	459,8
Ponto de fusão (°C)	190- 440	195-206	238-286	265	330-332
Solubilidade em água (mg/L à 25°C)	$7,9 \cdot 10^{-6}$ – $6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$ – $7,4 \cdot 10^{-8}$
Pressão de vapor (mmHg)	$7,4 \cdot 10^{-10}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$ – $7,4 \cdot 10^{-8}$	$8,25 \cdot 10^{-13}$ – $1,68 \cdot 10^{-12}$
Log K_{ow}	6,6 – 7,8	8,64 – 9,48	9,19 – 10,4	9,69 – 11,38	8,78 – 13,37

Fonte: ATSDR, 1998.

Para a 2,3,7,8 – TCDD, que é a mais amplamente estudada de todos os congéneres pelo alto potencial tóxico, o ponto de fusão está entre 305-306 °C, a solubilidade em água entre $7,9 \cdot 10^{-6}$ e $3,2 \cdot 10^{-4}$ mg/l a 25 °C, a pressão de vapor entre $7,4 \cdot 10^{-10}$ e $3,4 \cdot 10^{-5}$ mmHg e o log K_{ow} entre 6,80 e 7,58 (MARPLE et al., 1986; DOUCETTE et al., 1998; RORDORF, 1989). A variação dos valores das propriedades citadas anteriormente ocorre em função das características da técnica utilizada para a sua medição.

1.4.2 Dioxinas – E sua toxicidade.

Como anteriormente referido, a posição e o grau de cloração determinam a toxicidade das dioxinas e dos furanos. Estudos tóxicológicos comprovaram que os compostos mais tóxicos são aqueles que têm ocupadas as posições 2,3,7,8. Dos 210 furanos e dioxinas apenas 17 (10 PCDFs e 7 PCDDs) apresentam esta configuração e são os que apresentam maior interesse toxicológico e analítico. A 2,3,7 e 8 – TCDD é o composto mais tóxico e o mais amplamente estudado.

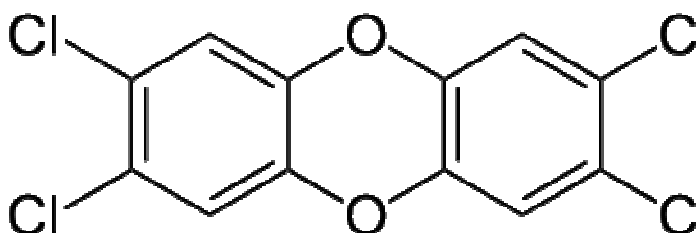


Figura 1-9. 2,3,7,8 – TCDD

A toxicidade das dioxinas deve-se a forma como actuam no organismo, uma forma similar ao das hormonas, mas sem o controlo que o organismo exerce sobre elas. Dependendo da dose e do tempo de exposição, a toxicidade no corpo humano manifesta-se sob a forma de alterações que vão desde a anorexia até ao cancro.

Quando se analisa uma amostra real que contém dioxinas normalmente não se obtém um só composto, mas sim vários e em várias quantidades e cada um deles com diferentes toxicidades. Pelo que conhecer a concentração absoluta de cada composto não proporciona muita informação quantitativa acerca das características toxicológicas da amostra.

Pese a alta toxicidade da 2,3,7 e 8-TCDD, nem todos os congéneres dos PCDDs e PCDFs apresentam uma toxicidade tão elevada, de modo a poder relacionar as toxicidades, utiliza-se os factores de equivalência tóxica (TEFs), [35; 38; 42; 44; 45; 33]. Estes factores atribuem-se a cada um dos isómeros e

consistem num factor de ponderação em relação a um isómero que se toma como referência neste caso, a 2,3,7,8-TCDD cujo TEF é igual a um. A utilização destes factores pressupõe que a toxicidade é aditiva e que não há efeitos antagonistas.

Existem várias listas de TEF aceites, entre elas se destacam I-TEF (valores internacionais) e WHO-TEF (valores da organização Mundial para a Saúde) em que se diferenciam em poucos PCDD/Fs. Na tabela mostram-se os I-TEF e WHO-TEF de todos os congéneres de PCDDs e PCDFs. Em **negrito** encontram-se os valores que são distintos nas diferentes listas.

Em geral, os limites legais de emissão de estes compostos, apresentam-se em valores TEQ (quantidade de toxicidade equivalente), que representa a quantidade de 2,3,7,8-TCDD que produzia os mesmos efeitos tóxicos que o composto analisado e obtém-se como resultado do somatório da concentração (ou quantidade) de cada uma das espécies (C_i) multiplicada pelo seu respectivo TEF:

$$I\text{-TEQ} = \sum C_i * I\text{-TEF}$$

$$WHO\text{-TEQ} = \sum C_i * WHO\text{-TEF}$$

Tabela 1-3. Factores de toxicidade equivalente para os PCDD/PCDFs.

Isómero	I-TEF (1999)	WHO- TEF (1998)	WHO- TEF (2005)
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.0001	0.0003
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0001	0.0003

Para os restantes PCDD/Fs o factor considera-se 0.

1.4.3 Fonte de produção de Dioxinas/Furanos.

Pequenas quantidades destes compostos sempre existiram no meio ambiente precedentes de processos naturais, mas, nos últimos anos a sua presença tem vindo a aumentar resultante da crescente industrialização. A dioxina não é produzida deliberadamente, pois não possui aplicação industrial com excepção do uso na investigação e na obtenção de padrões analíticos. Resultando sempre como subprodutos indesejáveis e não intencionais de processos químicos industriais e processos térmicos (de combustão), especialmente quando estão envolvidas temperaturas baixas, entre 200°C-400°C, que favorecem a sua formação. As emissões de PCDD/Fs são procedentes de quatro tipos distintos, três encontram-se relacionadas a processos (Processos térmicos, processos de produção química e processos biogénico) e o quarto tipo relaciona-se com uma formação prévia em fontes de “reservatórios” de produtos de resíduo contaminado.

Na tabela 1-4, encontram-se resumidas as principais fontes, onde cada uma delas produz um perfil de família de homólogos característicos, com a excepção das combustões (processos térmicos) que geram todos os isómeros possíveis de PCDD/Fs sem predomínio de nenhum composto em particular, [33; 35; 36; 37; 38; 39; 43; 44].

Tabela 1-4. Principais fontes de produção de dioxinas e furanos.

ORIGEM NATURAL		<ul style="list-style-type: none"> - Incêndios; - Erupções vulcânicas; - Reacções enzimáticas; - Reacções fotolíticas;
ORIGEM ANTROPOGÉNICA	<i>Processos de combustão</i>	Combustões de grande escala: <ul style="list-style-type: none"> - Incineradoras de resíduos de sólidos urbanos; - Incineradoras de resíduos de industriais; - Incineradoras de resíduos hospitalares; - Centrais térmicas que utilizam combustíveis fósseis;
		Combustões de pequena escala: <ul style="list-style-type: none"> - Motores de combustão de automóveis; - Sistema de aquecimentos domésticos; - Combustões de cigarros; - Combustão ao ar livre de resíduos e resíduos agrícolas;
	<i>Processos químicos e industriais</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricação de compostos organoclorados; - Produção e reciclagem de metais; - Branqueamento de pasta de papel com cloro; - Produção electroquímica de cloro com eléctrodos de grafite; - Fabricação de retardantes de chama; - Indústria têxtil, fabricação de tintas; - Plantas de produção de coque;
	<i>Acidentes</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Incêndios de plásticos ou de materiais organoclorados; - Incêndios/explosão de transformadores com PCBs;
	<i>Produtos de despejos</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Aguas residuais domésticas

1.4.4 Mecanismos de formação PCDD/Fs.

Os mecanismos de formação podem-se dividir em duas grandes categorias: formação em processos térmicos e formação em processos químicos industriais.

Nos processos térmicos, considerados neste trabalho, são basicamente controlados por quatro parâmetros: a temperatura, a quantidade de carbono orgânico, o cloro e metais catalisadores como o cobre e o níquel. Tendo como base os diferentes estudos realizados quer a nível de laboratório quer a nível das incineradoras de resíduos urbanos, podem-se considerar 4 grandes vias de formação de PCDD/Fs em processos térmicos. Estas vias não podem ser tidas em conta isoladamente, visto que num mesmo processo de combustão podem acontecer todas elas, [34; 38; 41; 43]:

- **Dioxinas e Furanos que se encontram presentes nos materiais que se incineram.**

Sendo esta a via menos provável, pois se os níveis de combustão forem os adequados, os níveis de dioxinas nos gases de saída podem reduzir-se até 0.001% da concentração presente nos resíduos incinerados. Também pelo facto dos perfis das dioxinas e furanos obtidos nos processos de combustão são diferentes dos que existem nos resíduos de partida. Unicamente se pode obter parte das PCDD/Fs existente no material de partida nas cinzas e nas cinzas “voláteis” se as condições de operação não forem as adequadas.

- **Formação Homogénea em fase gasosa, a partir de precursores.**

As dioxinas e os furanos formam-se por ruptura térmica a altas temperaturas (entre os 500 e os 800°C) e reordenação dos compostos precursores (hidrocarbonetos aromáticos clorados). A reacção geral seria descrita como uma interacção entre os compostos aromáticos com estrutura fenólicas (fenol, fenóis clorados) e espécies químicas que possam actuar como dadores de cloro (HCl, PVC). Os clorofenóis e os clorobenzenos são considerados os precursores ideais para estas reacções. Não sendo uma via predominante não pode ser ignorada.

- **Formação catalítica através de precursores.**

As PCDD/Fs formam-se por ruptura térmica e reordenação dos compostos precursores aromáticos absorvidos sobre a partícula catalítica depositada nas cinzas “voláteis” e ou nas paredes, a temperaturas entre os 200 e 400 °C. A presença de CuCl_2 dentro das cinzas favorece consideravelmente esta reacção, [41].

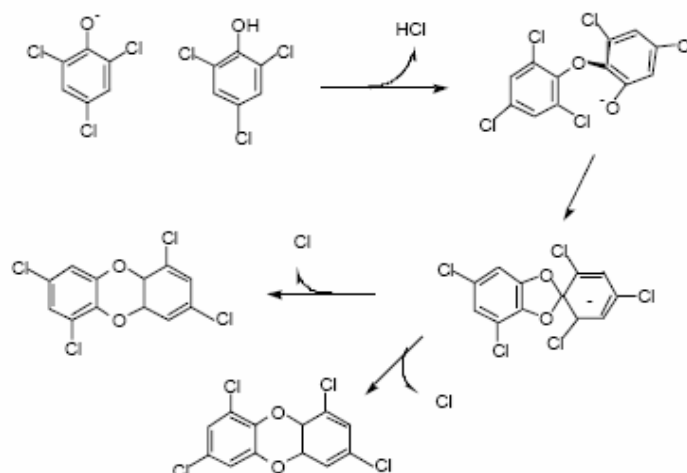


Figura 1-10. Mecanismo de formação de PCDD em cinzas volantes catalisados através de precursores a partir de fenóis clorado.

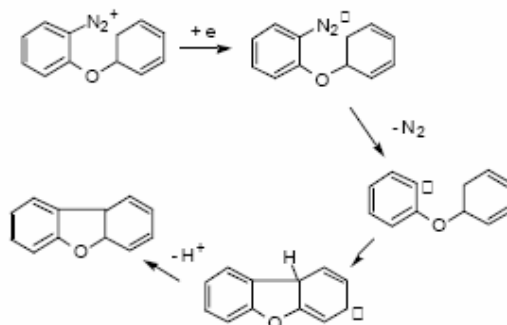


Figura 1-11. Mecanismo de formação de PCDF em cinzas volantes catalisados através de Precursores.

- **A síntese de novo.**

Definido como a reacção de decomposição de uma matriz carbónica residual nas cinzas ou fuligem e ocorre quando o cloro inorgânico ou compostos organoclorados reagem com o carbono orgânico. As etapas deste mecanismo de geração das PCDD/Fs são a produção catalítica em superfície metálica de Cl_2 através de HCl e O_2 , seguida da cloração dos anéis aromáticos por reacções de substituição do Cl_2 e finalmente a formação de estruturas de anéis duplos, também por reacções catalíticas metálicas. A formação de Cl_2 é favorecida entre o intervalo de temperatura entre os 250 e os 350°C pelo que justifica que o intervalo de formação das dioxinas e furanos destas duas últimas vias seja entre os 300 e os 350 °C.

A formação das PCDD/Fs nestes processos pode ocorrer em nível de traços onde as moléculas reaccionam todas na fase gasosa, através de reacções homogéneas (500 a 800 °C) ou em superfícies sólidas como as cinzas, reaccionando com moléculas de fase gasosa, através de reacções heterogéneas (200 a 400 °C). De estes quatro processos referidos, os que contribuem em maior escala para a produção de dioxinas são a síntese de novo e a formação catalítica através de precursores, [34].

1.4.5 Transporte e distribuição no meio ambiente

A entrada das PCDD/Fs no meio ambiente ocorre basicamente através de cinco vectores, sendo este o ar, água (oceanos, rios, lagos e estuários), solo, resíduos e produtos (bens de consumo ou com formulações químicas). Estas substâncias atingem o meio ambiente através das libertações ocorridas directamente da matéria-prima, do produto final, da sua utilização, dos processos de manufacturamento, de combustão e do despejo de resíduo.

As emissões atmosféricas geradas, principalmente nos processos térmicos são responsáveis por grande parte da entrada das PCDD/Fs no meio ambiente. Contudo, além de lançamentos directos na água e solo, essas matrizes também podem ser contaminadas através da deposição das partículas do ar.

Na Figura 1-12 (UNEP, 2003), temos uma representação esquemática da formação e destino das dioxinas e furanos a partir de uma dada fonte. As caixas cinzas representam meios ou compartimentos que podem conter PCDD/Fs. As caixas contornadas a negrito representam passos onde a formação de PCDD/Fs pode ocorrer. Já a linha tracejada representa a fronteira onde deve ocorrer a colecta de dados, [37;38].

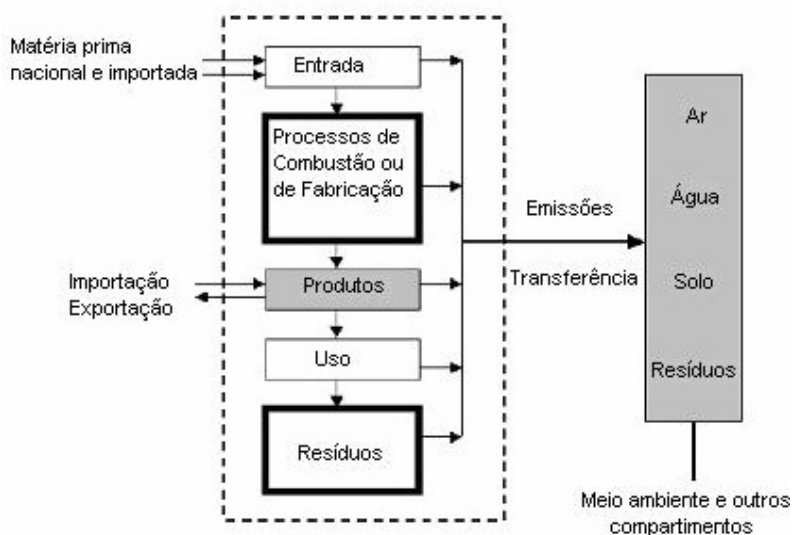


Figura 1-12. Ciclo de “vida” das dioxinas a partir de uma possível fonte. (UNEP, 2003)

1.4.6 Formas de exposição e efeitos na saúde humana.

Devido à crescente industrialização em todo o mundo, aos diversos processos de transporte e às transformações, os PCDD/Fs, encontram-se dispersos por todo o eco sistema, estando toda a população humana exposta a uma maior ou menor medida de dioxinas e furanos. Não existe um nível de que possa ser considerado seguro, mesmo em concentrações muito baixas (até 7ng/kg) são potencialmente perigosas, para além de serem bio acumuláveis, doses pequenas numa exposição prolongada pode ter efeitos importantes.

Das três vias (ingestão oral, inalação e contacto dérmico), pelas quais o homem pode entrar em contacto com estes contaminantes e incorporá-los no seu organismo, a ingestão oral é aproximadamente responsável por 90-95% das dioxinas presentes no organismo, enquanto o contacto dérmico é minotário, salvo excepções. Outros factores como o tabaco aumentam consideravelmente a exposição a este tipo de contaminantes, [38; 40].

As dioxinas não se limitam a ter efeitos cancerígenos, não sendo necessariamente o principal efeito a ter em conta, podendo provocar igualmente, [46]:

- Problemas do foro imunológico, na tiróide, no fígado e uma maior susceptibilidade a infecções;
- Perturbações cognitivas;
- Efeito teratogénico (causa malformações no feto; anorexia e/ou disfunções metabólicas e biológicas);
- Também pode afectar o sistema cardiovascular, endócrino, gastrointestinal, respiratório e reprodutivo.

1.4.7 Processos específicos para a eliminação de dioxinas

As plantas incineradoras são obrigadas a cumprir os valores limites de emissão para a atmosfera, de tal forma que estas devem equipar-se e funcionar de modo a que os gases de saída não superem esses limites impostos.

Os sistemas de controlo de emissão de contaminantes são complexos, se por um lado devem eliminar as partículas sólidas, por outro devem eliminar os produtos de combustão não desejados, assim como reduzir ao máximo os produtos de combustão incompleta. Para além da sua complexidade há que ter em conta o seu elevado custo quer na sua implementação quer na energia consumida posteriormente. Ao escolhermos a tecnologia adequada teremos que satisfazer todos estes critérios, um processo económico, “amigo do ambiente” e eficiente o suficiente de modo que as emissões dos poluentes estejam abaixo dos limites de emissões.

Tabela 1-5. Valores limites de emissão para a atmosfera em instalações de incineração de RSU, [10].

Contaminante (mg/Nm³)	Valor limite	Contaminante (mg/Nm³)	Valor limite
Partículas totais	10	CO	50
Carbono orgânico total	10	Cd + Tl	0.05
HCl	10	Hg	0.05
HF	1	Sb,As,Pb,Cr,Co,Cu,Mn, Ni,Va	0.05
SO ₂	50	PCDD/F (ng I- TEQ/Nm³)	0.1
NO _x	200		

Existem diferentes sistemas que podem utilizar-se para a limpeza e purificação dos gases procedentes de uma incineradora. Por exemplo, para a eliminação das partículas sólidas os mais empregados são os ciclones, os filtros electrostáticos e os filtros de mangas. Para outros contaminantes, os

sistemas a empregar estão dependentes de quais se pretende eliminar, existindo sistema de lavagem básicos (sistema seco, semi-seco e húmido), para a eliminação de partículas sólidas, gases ácidos e metais pesados; sistemas específicos para a eliminação de NO_x (que consistem basicamente na transformação dos NO_x em nitrogénio e água) e por fim sistemas específicos para a eliminação de dioxinas e furanos como a injeção de um leito de carvão activado.

Na tabela 1-6, são esquematizadas as diferentes técnicas aplicadas para o controle e eliminação de dioxinas e furanos na combustão de resíduos (Buekens e Huang, 1998) [21; 29; 32].

Tabela 1-6. Esquema das distintas técnicas para o controlo e eliminação das PCDD/Fs.

Medida	Tecnologia
Controlo da composição e das propriedades de resíduos	<ul style="list-style-type: none"> - Separação do PVC - Introdução de aditivos
Melhoria das condições de combustão	<ul style="list-style-type: none"> - Optimização dos parâmetros de combustão - Injecção de aditivos - Optimizar o desenho do forno de combustão - Sistema de controlo automático de combustão
Prevenção da formação de PCDD/Fs na zona de pós combustão	<ul style="list-style-type: none"> - Controlo da temperatura e do tempo de residência - Separação das cinzas volantes a temperaturas elevadas - Introdução de aditivos inorgânicos - Tratamento com inibidores
Tratamento das cinzas volantes de forma a eliminar as PCDD/Fs Eliminação das PCDD/Fs nos gases de saída	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamento térmico - Tratamento catalítico - Irradiação ultravioleta - Tratamento com inibidores - Tratamento com ultra-sons - Sistema de lavado seco, semiseco, ou húmido + filtro de carvão activado - Decomposição catalítica

Em resumo, de forma a evitar-se a formação de PCDD/Fs, recomenda-se a separação do PVC na alimentação, trabalhar com temperaturas acima dos 1200°C e com tempos de residência de dois segundos, isto na zona das câmaras de combustão. Na zona pós combustão aconselha-se um resfriamento brusco dos gases de combustão, até os 80°C, sem etapas intermediárias, evitando desta forma tempos de residência na faixa entre os 200 aos 400 °C e evitar a acumulação de cinzas nestas zonas de baixa temperatura. Por fim pode-se recorrer aos tratamentos das cinzas e dos gases, visto estas medidas preventivas não são suficientes para evitar a formação de dioxinas na sua totalidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Cinzas volantes

As amostras de cinza volantes foram recolhidas numa central de tratamento de resíduos urbanos sólidos e fornecidas através do Instituto Eduardo Torroja. Esta amostra consiste numa mistura das cinzas recolhidas na caldeira, das cinzas volantes e de resíduos de tratamento de gases, uma vez que a amostra provem de uma instalação em que estes resíduos são recolhidos em conjunto.

As cinzas volantes são definidas como a fracção de cinza residual que é transportada com a coluna de gases resultantes da combustão dos RSU, capturada mais tarde nos filtros/precipitadores colocados à saída da câmara de combustão. Estas cinzas contêm elevadas concentrações de compostos orgânicos tóxicos e inorgânicos (metais pesados) em diversas formas (óxidos, hidróxidos, carbonatos, cloretos, silicatos, sulfatos, fosfatos, fluoretos) sendo consideradas por isso como resíduos perigosos. A tabela 2-1, permite comparar a composição química entre as cinzas de fundo e as cinzas volantes. De destacar as propriedades obtidas através dos seus constituintes maioritários como a sílica, o alumínio e o cálcio que são de extrema importância para poderem ser aplicadas na argamassa do cimento ou utilizadas na vitrificação, [52; 53]. Claro que as composições das cinzas são variáveis dependendo do que se queima e das condições. Na tabela 2-1, está um exemplo das suas constituições.

Tabela2-1 Exemplo de composição química em %, das cinzas resultantes da incineração dos RSU, [52].

Óxidos	Cinzas volantes	Cinzas de fundo
SiO₂	18.5	46.7
Al₂O₃	7.37	6.86
BaO	0.139	0.109
Fe₂O₃	2.26	469
TiO₂	1.56	0.77
MgO	2.74	2.22
CaO	37.5	26.3
Na₂O	2.93	4.62
K₂O	2.03	0.888
P₂O₅	1.56	0.855
MnO	0.129	-
SO₃	14.4	2.18
Cl	0.867	0.176
SnO₂	0.123	-
ZnO	2.07	0.714
CuO	-	0.281

2.1.2 Nanopartículas de Ferro

Foram utilizadas nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4), compradas à “Sigma Aldrich”, [47]. O tamanho do pó das nanopartículas estão na ordem de grandeza dos 50 nm, com uma pureza superior a 98%. Estas foram aplicadas directamente e também com o tratamento posteriormente descrito.

Para além das nanopartículas de ferro compradas, foram também utilizadas partículas sintetizadas no laboratório através do método descrito seguidamente. Utilizando este método foi-nos possível obter partículas com um tamanho inferior a 100 nm.

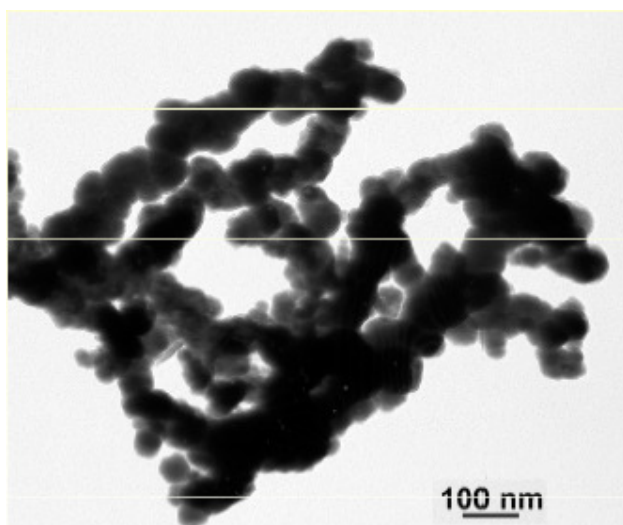
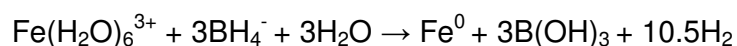


Figura 2-1. Imagem das nanopartículas de Fe^0 sintetizadas, obtida através da T.E.M. (microscopia electrónica de transmissão).

Preparação das nanopartículas de ferro

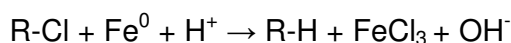
As nanopartículas de ferro foram preparadas, [17; 20], reduzindo a solução de cloreto de ferro segundo a seguinte equação:



Uma solução de boro hidratado de sódio a 1.6 M foi adicionada, gota a gota, a uma solução de cloreto de ferro a 0.2 M; sendo agitado continuamente

num agitador magnético, de modo a produzir 1 grama de nanopartículas. As nanopartículas foram formadas devido à alta diferença de concentrações existentes entre as duas soluções. Seguidamente as nanopartículas foram “lavadas” com água de modo a remover qualquer presença na sua superfície. A remoção do boro hidratado é muito importante pois este também é considerado tóxico.

“Decloração Metálica”



Este processo é baseado no princípio que os metais de valência zero reduzem os compostos orgânico clorados na sua forma desclorada (como descrito na reacção). A decloração, através dos metais de valência zero tem vindo a ser aplicadas em muitos poluentes clorados orgânicos. Neste processo o poluente orgânico é adsorvido pela superfície metálica. Desde que o metal possua electrões, fornece-os formando uma ligação clorada. A ligação orgânica clorada é então quebrada e assim realiza-se a decloração do composto. O ferro é o metal de valência zero mais sabiamente usado para estas reacções. O ferro é escolhido sobre os outros metais visto que este não catalisa formações de outros poluentes em passos futuros. Este já tem sido utilizado com sucesso em muitos processos de decloração durante o tratamento de muitos poluentes orgânicos clorados [17; 20].

Como esta é uma reacção de superfície, o rácio da reacção pode ser aumentado, aumentando a área de superfície das partículas de ferro. Para tal utilizaremos as nanopartículas de ferro, acelerando desta forma o processo de decloração.

2.1.3 Gasolina, n-Hexano e Dissolvente Universal.

A gasolina utilizada neste trabalho, foi a gasolina 95 sendo comprada comercialmente numa estação de serviço da Cepsa.

O hexano utilizado foi o existente no laboratório, com a marca MERCK, é utilizado para a análise de traços orgânicos, o que indica que possui elevada pureza.

O dissolvente universal utilizado, foi comprado comercialmente, com a marca KRAFFT e a sua composição era resultante de uma mistura de componentes, dos quais o metanol, tolueno e a acetona se destacavam pela sua presença maioritária.

2.2 Métodos Experimentais, análises e procedimento experimental.

As análises para as PCDD/Fs nas diferentes amostras foram realizadas baseando-se no método 1613 da US EPA (United States Environmental Protection Agency) [48]. Assim como para os PAHs, os Clorobenzenos e Clorofenóis, (apesar do método mais correcto para realizar as análises a estes compostos seja o 8270C EPA).

De modo a poder realizar o tratamento e as análises para o conjunto destes grupos de compostos desenvolveu-se um método baseado no método EPA 1613. Basicamente este método divide-se nas seguintes etapas: preparação, extracção, limpeza e as análises realizadas mediante a cromatografia de gases/espectrometria de massas no caso das dioxinas foram de alta resolução, [33].

As etapas do método conjunto encontram-se esquematizadas na figura 2-2.

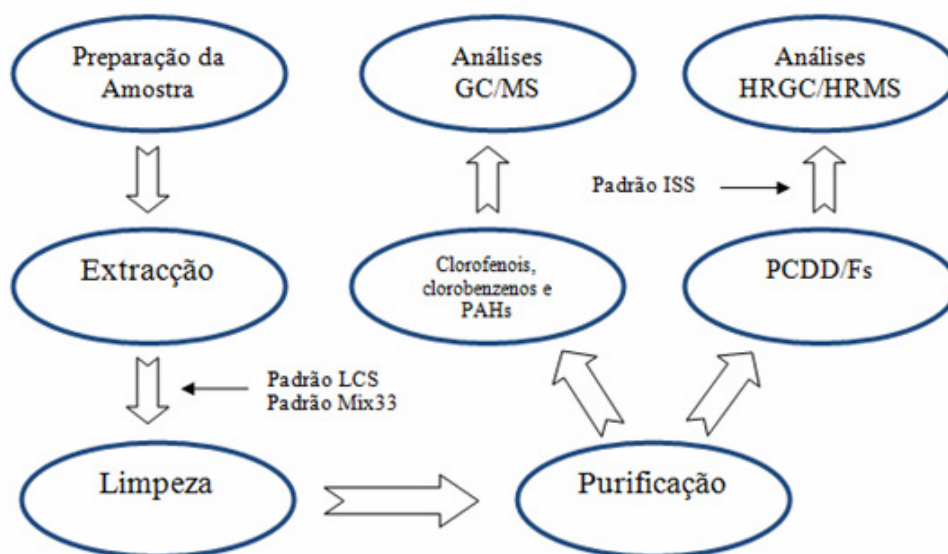


Figura 2-2. Esquema do método conjunto para a análise de PCDD/Fs.

2.2.1

- **Preparação**

A preparação da amostra consiste em aplicar um tratamento com o ácido clorídrico 1M às cinzas, durante aproximadamente três horas, no agitador magnético, com o objectivo de libertar as dioxinas que se encontram presentes nas cinzas. De seguida realiza-se uma filtração a vácuo e lava-se o bolo de filtração com várias águas. Para secar completamente as cinzas utiliza-se o dessecante Sulfato de Sódio anidro. Mistura-se o Sulfato de forma homogénea com as cinzas e deixa-se a secar de um dia para o outro.

- **Extracção**

A extracção segundo o método EPA 1613 deveria realizar-se mediante o método Soxhlet (US EPA, 1996A), (consultar apêndice B.2), a uma velocidade aproximada de 4-6 ciclos por hora durante um período compreendido entre as 16 e as 24 horas. Como o objectivo deste trabalho é o de poder aplicar-se a uma escala industrial e não laboratorial optou-se então por misturar as cinzas preparadas na etapa anterior com os respectivos solventes e deixar no agitador magnética durante uma hora. A mistura era feita na proporção de 8 gramas de cinzas para 40ml de solvente. Após a agitação, filtrava-se e retia-se a parte líquida, à qual adicionava mais solvente até perfazer os 50 ml.

Nesta etapa aplicava também o tratamento das nanopartículas de Ferro nas amostras correspondentes. Este tratamento consistia na adição de cerca de um grama de nanopartículas de ferro a 25 ml do solvente anterior, deixando uma hora no agitador magnético. De seguida filtrava novamente a vácuo e se necessário realizava uma decantação. Por fim realizava-se uma filtração com lã de vidro e sulfato de sódio anidro de forma a remover qualquer vestígio de H₂O que pudesse existir na amostra.

- **Limpeza**

A etapa da limpeza passava primeiro pela adição de uma quantidade conhecida de padrão LCS (10µl), que contém grupos de compostos marcados isotópicamente com ^{13}C e este padrão permite a quantificação dos compostos nativos dos PCDD/Fs e “controla” as possíveis perdas ao longo do processo analítico. Para o caso dos PAHs, a etapa de limpeza e de purificação não se realizava pelo que adicionava-se também, 10µl do padrão MIX33, antes da etapa das análises, de forma a poder quantificar as recuperações de ambos os tipos de compostos.

O resultante da fase de extracção é então concentrada até um volume de cerca de 3-5ml através do rotavapor, (ver apêndice B.3).

A limpeza propriamente dita começa agora com a limpeza ácido/base, que consiste na sucessiva lavagem na ampola de decantação com KOH a 20% em água, NaCl a 5% e H_2SO_4 a 96%, eliminando a fase aquosa em cada lavagem. A fase orgânica recolhida depois da última lavagem é filtrada e concentrada no rotavapor até um volume cerca dos 3-5 ml. E a qual é novamente concentrada com nitrogénio até perfazer aproximadamente 1 ml, adicionando uma gota de no-nano.

- **Purificação**

Segundo o método EPA 1613, a etapa da purificação deveria ser feita através de uma limpeza automática mediante o equipamento Power-Streptm, (ver apêndice B.4). Uma vez mais este passo foi eliminado devido as razões anteriormente explicadas, (de modo a poder-se aplicar à escala industrial).

Por fim e antes de se realizar as análises, adicionava-se 10µl do padrão de recuperação ISS, por forma a poder quantificar as recuperações de ambos os tipos de compostos. De forma a validar estes resultados analíticos o método EPA estabelece, para cada um dos isómeros marcados com ^{13}C , um intervalo de recuperação bastante amplo para cada composto, como se pode observar na tabela 2-3.

Tabela 2-2. Padrões utilizados nas análises dos PCDD/Fs segundo o método EPA 1613 (fornecidos pela Wellington Laboratórios), [49].

	Labelled Compound Spiking Solution <i>LCS</i> (ng/mL)	Internal Standard Solution <i>ISS</i> (ng/mL)
^{13}C -2378-TCDF	100	-
^{13}C -12378-PeCDF	100	-
^{13}C -23478-PeCDF	100	-
^{13}C -123478-HxCDF	100	-
^{13}C -123678-HxCDF	100	-
^{13}C -234678-HxCDF	100	-
^{13}C -123789-HxCDF	100	-
^{13}C -1234678-HpCDF	100	-
^{13}C -1234789-HpCDF	100	-
^{13}C -2378-TCDD	100	-
^{13}C -12378-PeCDD	100	-
^{13}C -123478-HxCDD	100	-
^{13}C -123678-HxCDD	100	-
^{13}C -1234678-HpCDD	100	-
^{13}C -OCDD	200	-
^{13}C -1234-TCDD	-	200
^{13}C -123789-HxCDD	-	200

Tabela 2-3. Intervalo de recuperações dos distintos isómeros permitidos pelo método EPA 1613.

Composto	Recuperações (%)	Composto	Recuperações (%)
^{13}C -2378-TCDF	24-69	^{13}C -2378-TCDD	25-164
^{13}C -12378-PeCDF	24-185	^{13}C -12378-PeCDD	25-181
^{13}C -23478-PeCDF	21-178	^{13}C -123478-HxCDD	32-141
^{13}C -123478-HxCDF	26-152	^{13}C -123678-HxCDD	28-130
^{13}C -123678-HxCDF	26-123	^{13}C -1234678-HpCDD	23-140
^{13}C -234678-HxCDF	28-136	^{13}C -OCDD	17-157
^{13}C -123789-HxCDF	29-147		
^{13}C -1234678-HpCDF	23-140		
^{13}C -1234789-HpCDF	26-138		

Tabela2-4 Padrão utilizado nas análises dos PAHs [49].

	Internal Standards Mix 33 (ng/mL)
Acenafteno-D10	2000
Criseño-D12	2000
1,4-Diclorobenceno-D4	2000
Naftaleno-D8	2000
Perileno-D12	2000
Fenantrenp-D10	2000

- **Análises**

Utiliza-se cromatografia gasosa com espectrometria de massa de alta resolução (HRGC-HRMS) para a determinação dos PCDD/Fs, devido à sua alta selectividade, sensibilidade e especificidade (consultar apêndice B.6). Esta técnica considera-se hoje a mais adequada para a análise destes compostos e a única reconhecida oficialmente para a sua medida. O programa de software que se utilizou para realizar todos os cálculos de análises e quantificações foi o Masslynx 4.0.

Para as análises dos PAHs, assim como os clorofenóis e clorobenzenos, foi utilizado um cromatógrafo de gases com um espectrómetro de massas (GC-MS). A análise dos cromatogramas dos compostos semivoláteis levou-se a cabo pelo programa informático ChemStation (consultar apêndice B.5). A identificação destes compostos levou-se a cabo em primeiro lugar por comparação de espectros de massas experimentais de cada um destes compostos com os espectros de massas que aparecem na base de dados NIST (livraria de espectros com mais de 60000 compostos, do inglês “National Institute of Standards and Technology”), escolhendo o composto de maior similaridade.

2.3 Explicação dos ensaios realizados.

Antes de realizar as análises propriamente ditas, aos resultados, a seguinte tabela 2-5, dá-nos a relação entre os tratamentos aplicados e os diversos solventes utilizados, onde as colunas representam os tratamentos e as linhas, os solventes. Os solventes escolhidos foram a gasolina, n- hexano e o solvente universal (constituído por uma mistura de tolueno, metanol e álcool metílico); a sua escolha deveu-se essencialmente ao seu preço de custo, ser menor, nomeadamente quando comparado com o tolueno, pois este é considerado como o solvente de eleição para uma extracção eficaz das dioxinas. Nos tratamentos a primeira coluna representa a “mistura” simples entre o solvente e as cinzas (de modo a poder comparar a extracção de dioxinas conseguida com os solventes testados, com a extracção soxhlet utilizando tolueno); na segunda coluna já existe a aplicação de um tratamento com nanopartículas de ferro (produzidas no laboratório), depois da extracção realizada com o solvente. Nas seguintes colunas existe o mesmo procedimento apenas variando no tratamento aplicado. Na terceira coluna, as nanopartículas de óxido de ferro (III) compradas na sigma Aldrich são aplicadas directamente; já na quarta as nanopartículas compradas de óxido de ferro (III) à sigma Aldrich sofrem um pré-tratamento com NaBH_4 , (ou seja o mesmo procedimento que foi aplicado ao cloreto de ferro), antes de serem aplicadas. Por fim existem dois grupos de ensaios, onde no primeiro existe o não tratamento com ácido clorídrico e a não limpeza ácido/base e o segundo já contempla estes dois pontos. Tal facto veio a realizar-se porque verificou-se que o primeiro conjunto de ensaios não seria o mais indicado para este trabalho como mais tarde poderemos averiguar.

Tabela 2-5. Nomenclatura dos ensaios realizados.

Solventes	Sem tratamento	Trat. FeCl_3 com NaBH_4	Trat. Fe_3O_4 aplicado directamente	Trat. Fe_3O_4 com NaBH_4
Sem o tratamento inicial com ácido, a nem a limpeza de ácido - base				
Dissolvente Universal	J1	J2	J3	J4
n- Hexano	F1	F2	F3	F4
Gasolina 95	R1	R2	R3	R4
Com o tratamento inicial de ácido e com a limpeza ácido - base				
Dissolvente Universal	D1	D2	D3	D4
n- Hexano	H1	H2	H3	H4
Gasolina 95	G1	G2	G3	G4

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

De seguido (figura 3-1), é nos apresentado um esquema que pretende representar a sequência dos ensaios realizados. O conjunto dos ensaios denominados por brancos, são os referentes aos ensaios realizados para a caracterização dos materiais e solventes utilizados (cinzas, nanopartículas de ferro e a gasolina), caracterização essa, realizada a nível das dioxinas.

O 1º e 2º conjuntos de ensaios, são os referentes ao estudo da eliminação das dioxinas com a aplicação das nanopartículas de ferro em diversos solventes, como se encontra explicado no capítulo anterior (capítulo 2-3). De referir que no 1º conjunto de resultados, não foi aplicado a limpeza de ácido base, o que permitiu que se realiza-se as análises referentes aos PAHs e Clorofenóis e Clorobenzenos.

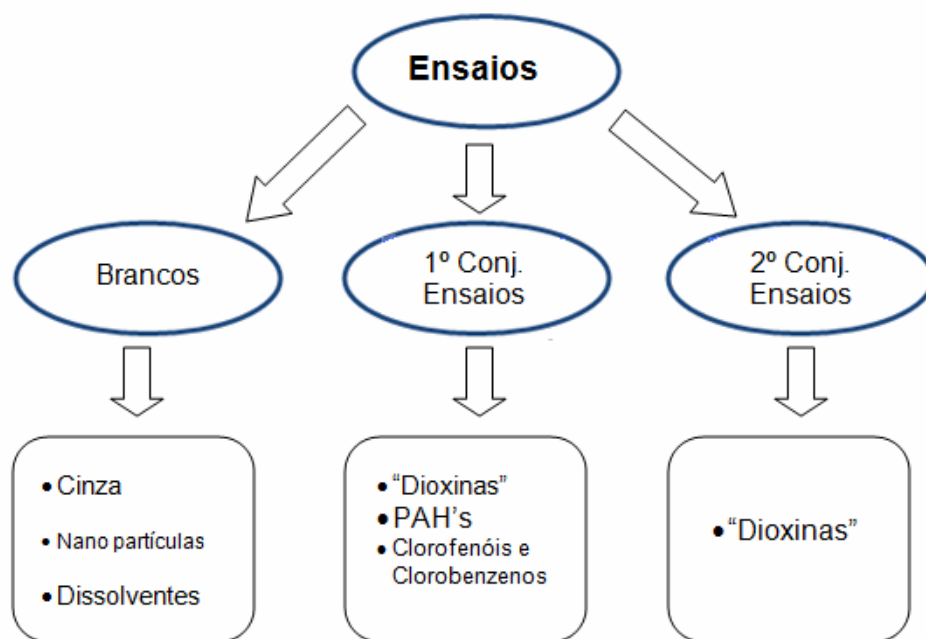


Figura 3-0-1. Esquema ilustrativo da sequência dos ensaios realizados.

3.1 Resultado do conteúdo de dioxinas e furanos para uma amostra de cinzas.

Este resultado foi obtido segundo as condições óptimas de extracção de dioxinas ou seja através de uma extracção Soxhlet utilizando como solvente o tolueno.

Tabela 3-1. Resultado do conteúdo de PCDD/Fs e da toxicidade equivalente com o critério I-TEQ numa amostra de cinza.

Isómero	pg/g de cinza	pg I-TEQ /g de cinza
2378-TCDF	157,7	15,8
12378-PeCDF	119,3	6,0
23478-PeCDF	135,3	67,7
123478-HxCDF	90,0	9,0
123678-HxCDF	81,9	8,2
234678-HxCDF	94,2	9,4
123789-HxCDF	33	3,3
1234678-HpCDF	251,4	2,5
1234789-HpCDF	32	0,3
OCDF	109,6	0,1
2378-TCDD	15,9	15,9
12378-PeCDD	36,8	18,4
123478-HxCDD	15,8	1,6
123678-HxCDD	33,7	3,4
123789-HxCDD	17,2	1,7
1234678-HpCDD	308,7	3,1
OCDD	916,7	0,9
Total (apenas dos 17 isómeros principais)	2449,2	167,2

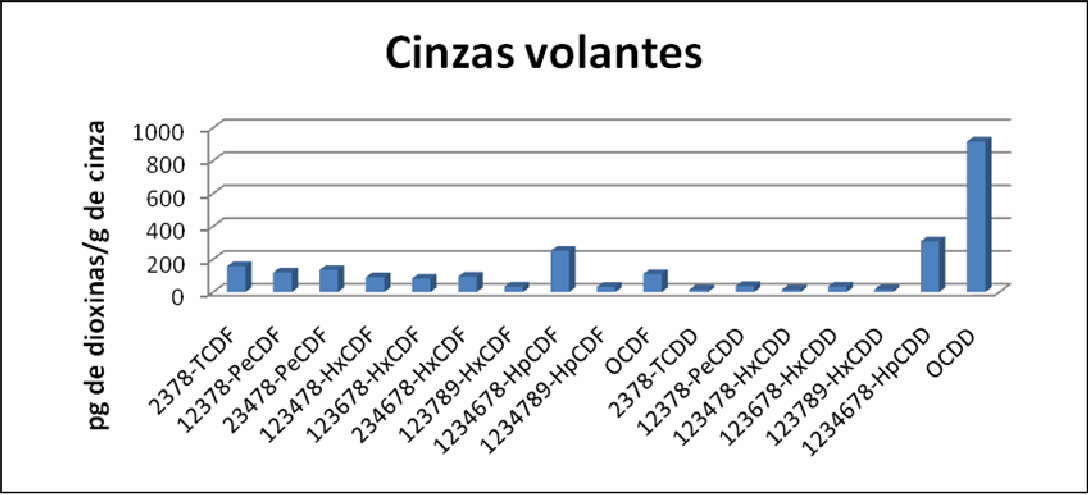


Figura 3-0-2. Gráfico referente ao resultado do conteúdo de PCDD/Fs presentes numa amostra de cinza.

3.2 Resultados referentes ao primeiro conjunto de ensaios.

Este primeiro conjunto de ensaios é referente aos que não foram aplicados um pré-tratamento inicial às cinzas com ácido clorídrico e a limpeza ácido – base como indicado na tabela 2-5.

Tabela 3-2. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas e furanos e com a toxicidade equivalente dos três critérios I-TEQ, WHO-TEQ (ano de 1998 e 2005); referente ao ensaio R1.

Isómero	pg/g	pg I-TEQ /g	pg WHO-TEQ ₁₉₉₈ /g	pg WHO-TEQ ₂₀₀₅ /g	Totales	pg/g	
2378-TCDF	7.4	0.7	0.7	0.7	Totals-tetrafurans	7.4	
12378-PeCDF	6.2	0.3	0.3	0.2	Totals-Tetradioxins	110.5	
23478-PeCDF	4.5	2.2	2.2	1.3	Totals-Pentafurans	10.7	
123478-HxCDF	5.6	0.6	0.6	0.6	Totals-Pentadioxins	5.1	
123678-HxCDF	5.6	0.6	0.6	0.6	Totals-Hexafurans	21.1	
234678-HxCDF	6.5	0.7	0.7	0.6	Totals-Hexadioxins	7.7	
123789-HxCDF	3.4	0.3	0.3	0.3	Totals-Heptafurans	13.5	
1234678-HpCDF	10.2	0.1	0.1	0.1	Totals-heptadioxins	9.1	
1234789-HpCDF	3.3	0.1	0.1	0.1	OCDF	79.7	
OCDF	79.7	0.1	0.1	0.1	OCDD	19.5	
2378-TCDD	2.4	2.4	2.4	2.4	TOTAL	284.3	
12378-PeCDD	5.1	2.6	5.1	5.1			
123478-HxCDD	1.9	0.2	0.2	0.2			
123678-HxCDD	4.1	0.4	0.4	0.4			
123789-HxCDD	1.7	0.2	0.2	0.2			
1234678-HpCDD	9.0	0.1	0.1	0.1			
OCDD	19.5	0.1	0.1	0.1			
Total PCDDs/Fs pg I-TEQ/g					11.4		
Total PCDDs/Fs pg WHO-TEQ ₁₉₉₈ /g					13.9		
Total PCDDs/Fs pg WHO-TEQ ₂₀₀₅ /g					12.9		

Tabela 3-3. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas e furanos e com a toxicidade equivalente dos três critérios I-TEQ, WHO-TEQ (ano de 1998 e 2005); referente ao ensaio F1.

Isómero	pg/g de cinza	pg I-TEQ /g de cinza	pg WHO-TEQ ₁₉₉₈ /g de cinza	pg WHO-TEQ ₂₀₀₅ /g de cinza	Totais	pg/g
2378-TCDF	0.1	0.0	0.0	0.0	Total -tetrafurans	0.1
12378-PeCDF	0.1	0.0	0.0	0.0	Total -Tetradoxins	2.7
23478-PeCDF	0.1	0.1	0.1	0.1	Total -Pentafurans	0.2
123478-HxCDF	1.3	0.1	0.1	0.1	Total -Pentadoxins	0.2
123678-HxCDF	0.2	0.1	0.1	0.1	Total -Hexafurans	1.8
234678-HxCDF	0.1	0.0	0.1	0.1	Total -Hexadoxins	0.6
123789-HxCDF	0.1	0.0	0.1	0.1	Total -Heptafurans	3.1
1234678-HpCDF	0.3	0.0	0.0	0.0	Total -heptadoxins	0.1
1234789-HpCDF	2.8	0.1	0.1	0.1	OCDF	9.3
OCDF	9.3	0.0	0.0	0.1	OCDD	2.5
2378-TCDD	0.1	0.1	0.1	0.1	TOTAL	20.5
12378-PeCDD	0.2	0.1	0.2	0.2		
123478-HxCDD	0.1	0.1	0.0	0.0		
123678-HxCDD	0.3	0.1	0.1	0.1		
123789-HxCDD	0.3	0.1	0.1	0.1		
1234678-HpCDD	0.1	0.1	0.0	0.0		
OCDD	2.5	0.1	0.0	0.0		
Total PCDDs/Fs pg I-TEQ/g					0.6	
Total PCDDs/Fs pg WHO-TEQ ₁₉₉₈ /g					0.6	
Total PCDDs/Fs pg WHO-TEQ ₂₀₀₅ /g					0.6	

Ao comparar como exemplo apenas estes resultados destas duas tabelas (3-2 e 3-3), com os obtidos pela tabela 3-1, pode-se afirmar que a extracção das dioxinas/furanos não foi devidamente conseguida. Tal facto deve-se, em grande maioria pela não utilização do “soxhlet” com o solvente ideal, o tolueno, (Com este método o tempo de contacto é maior entre o sólido e o solvente e em cada ciclo que se realiza põe-se em contacto solvente limpo com o sólido), mas também devido à não aplicação do pré-tratamento às cinzas com o ácido clorídrico, pois este ajuda a libertar as dioxinas que se encontram presentes nas cinzas e desta forma possibilitando a sua extracção com o solvente. E o facto de a etapa da limpeza não se ter realizado a limpeza ácido/base, dificultou e até em alguns ensaios impossibilitou, a análise das dioxinas, devido à existência de interferências, que tornavam a leitura dos cromatogramas muito difícil, (por exemplo em vez de saírem os picos normais, saíam “montanhas”, sendo impossível quantificar).

Apesar do que anteriormente referido, ser uma verdade para as dioxinas, para os clorofenóis, clorobenzenos e para os PAHs, possui um efeito adverso, eliminando-os, pelo que só temos dados referentes a estes compostos no primeiro conjunto de ensaios.

Optou-se por realizar de novo, todos os ensaios mas desta vez com a limpeza ácido/base e o tratamento inicial às cinzas com ácido clorídrico, (capítulo 2.3), de forma a obter uma maior percentagem de extracção de dioxinas e facilitar as suas análises. Como o objectivo neste trabalho é o de eliminar as dioxinas, as toxicidades equivalentes, não vão ser tomadas em conta, apenas o critério I-TEQ irá ser incluído nas tabelas como referencia.

3.2.1 Resultados referentes aos clorobenzenos e clorofenóis

Tabela 3-4. Conteúdo de clorobenzenos

Concentração de mg/kg de cinza	R1	R2	R3	R4	J1	J2	J3	J4	F1	F2	F3	F4
Monoclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3-diclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	0,031	0,024	0,075	0,086	1E-04	2E-05	5E-05	4E-05
1,4-diclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	0,016	0,01	0,051	0,032	ND	ND	ND	ND
1,2-diclorobenzeno	0,016	0,006	0,004	N/D	6,254	4,074	13,24	9,288	0,009	0,003	0,003	0,003
1,3,5-triclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4E-04	2E-04	2E-04	3E-04
1,2,4-triclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-triclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,002	0,002	0,002	0,002
1,2,3,5-tetraclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	6E-04	0,002	0,002	4E-04	6E-04	2E-04	3E-04
1,2,4,5-tetraclorobenzeno	ND	N/D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
N/D 1,2,3,4-tetraclorobenzeno	ND	0,001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4E-04	4E-04	1E-04	2E-04
acenafteno-d10												
ND Pentaclorobenzeno	ND	0,01	ND	ND	ND	0,004	ND	ND	4E-04	0,01	3E-04	6E-04
Hexaclorobenzeno	ND	0,482	0,003	0,001	ND	0,42	0,001	6E-04	3E-04	0,895	0,003	0,011
fenantreno-d10												
Total	0,05	0,58	0,07	0,07	6,30	4,53	13,37	9,41	0,01	0,91	0,01	0,02

* ND- significa não detectado

Como se pode verificar existe uma clara cloração, (nomeadamente o hexaclorobenzeno que aumenta muito com o tratamento numero 2) com a aplicação dos tratamentos das nanopartículas e no caso dos clorobenzenos o solvente universal é o melhor solvente em termos de extracção, (partindo do pressuposto que estes não possuíam, em trabalho futuro tem que se provar). No gráfico seguinte obtém-se uma melhor percepção da conclusão anteriormente referida.

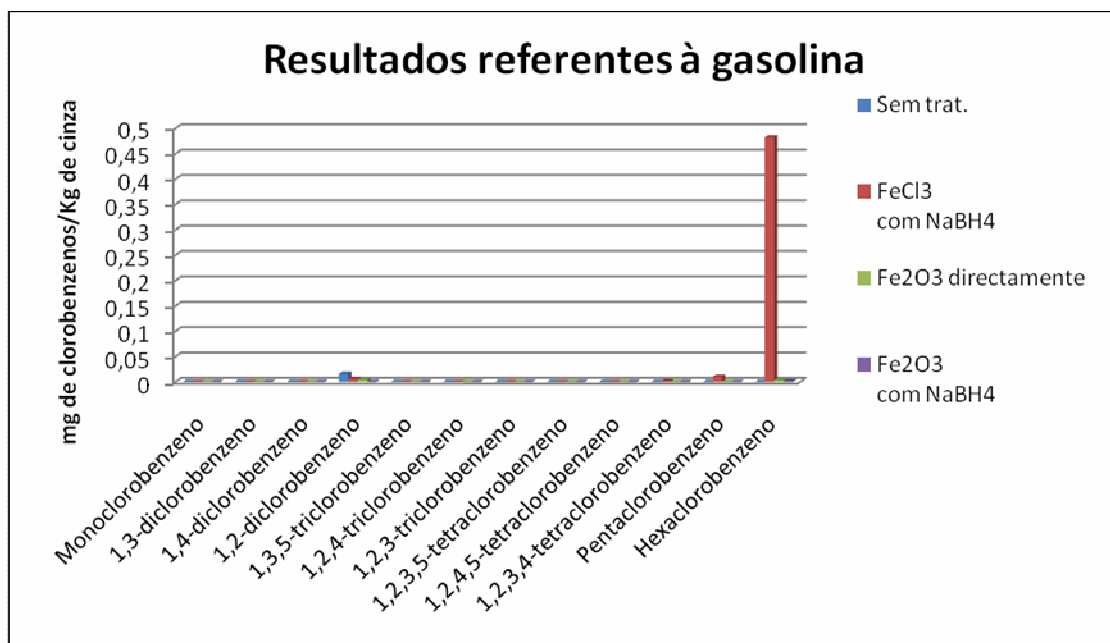


Figura 3-0-3. Gráfico referente ao conteúdo dos clorobenzenos, aplicando o solvente, gasolina.

Em relação ao clorofenóis não foi possível quantificar porque estes não “saíram” nas análises.

3.2.2 Resultados referentes aos PAHs.

Tabela 3-5. Conteúdo de PAHs.

Concentração (mg/Nm ³ de solvente)	J1	J2	J3	J4	F1	F2	F3	F4	R1	R2	R3	R4
<i>1,4-diclorobenzeno-D₄</i>												
<i>naftaleno-D₈</i>												
Naftaleno	1265,9	955,6	2261,4	4229,1	6,6	3,9	1,4	2,1	ND	ND	ND	ND
acenaftileno	ND	96,7	127,2	144,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>acenofteno-D₁₀</i>												
acenafteno	ND	12,2	6,6	4,5	1,4	1,7	0,0	0,0	2395,4	507,1	ND	ND
ND fluoreno	ND	ND	6,0	30,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>fenantreno-D₁₀</i>												
fenantreno	ND	ND	6,2	4,9	0,6	ND	ND	ND	3771,6	26184,9	ND	ND
antraceno	ND	ND	3,8	2,2	0,0	ND	ND	ND	3310,3	31754,9	ND	ND
Fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1707,9	22996,6	ND	ND
Pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11107,5	5257,3	4936,4	9669,0
benzo(a)antraceno	ND	ND	N/D	3,1	1,8	ND	ND	ND	2428,1	1824,0	1990,6	3298,5
<i>criseno-D₁₂</i>												
criseno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	121,0	943,2	646,8	1332,6
benzo(b)fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	70,8	97,9	99,0	121,9
benzo(k)fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	103,4	136,6	133,5	183,0
benzo(a)pirene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,0	49,8	50,3	60,1
<i>perileno-D₁₂</i>												
indeno(1,2,3-cd)pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12,5	151,2	164,2	149,7
dibenz(a,h)antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13,6	15,4	4,6	12,8
benzo(g,h,i)perileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,9	16,6	17,3	13,4
Total	1265,9	1064,5	2411,1	4418,7	10,3	5,7	1,4	2,1	25109,2	89935,4	8042,6	14841,0

* ND- significa não detectado

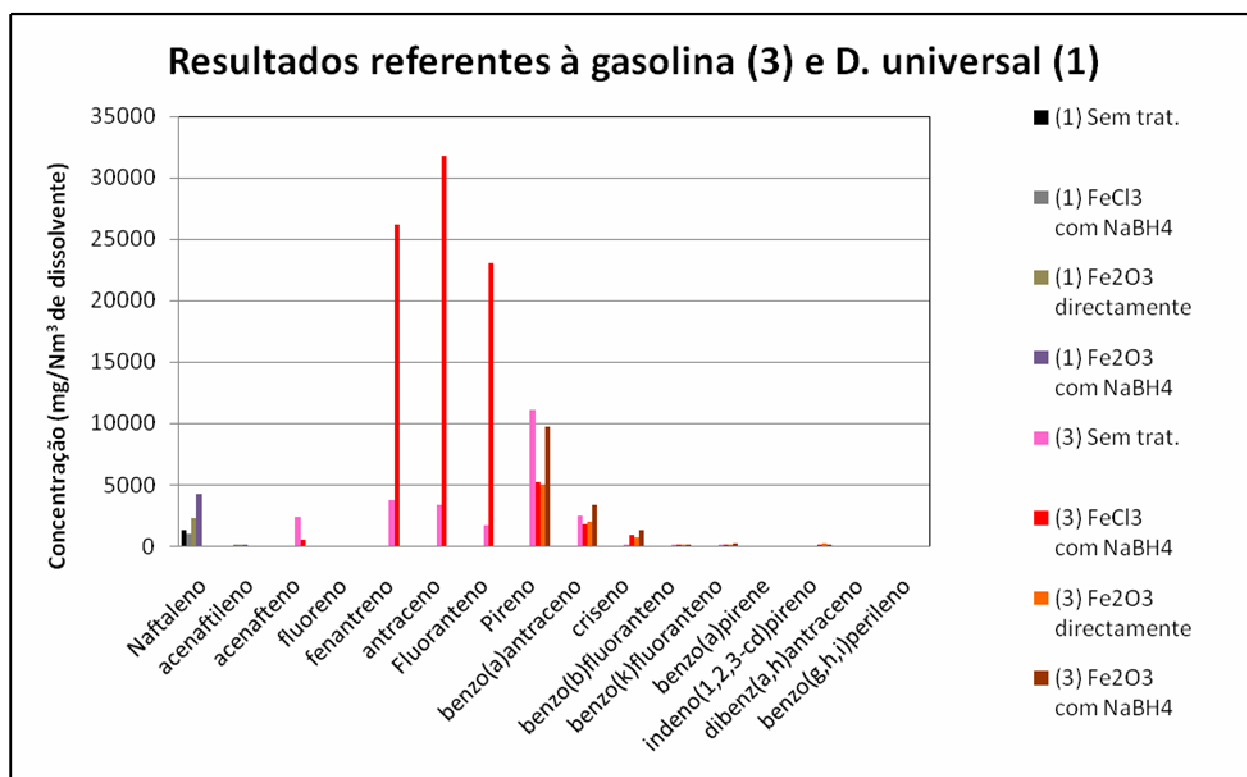


Figura 3-0-4. Gráfico referente ao conteúdo dos PAHs, aplicando os solvente, gasolina e dissolvente universal.

Na tabela 3-5, resume os resultados obtidos na análise dos 16 PAHs estudados (os considerados, como os mais importantes), para uma mesma amostra de cinza submetida a tratamentos diferentes. Depois de observar a tabela e o gráfico pode-se ver que nas amostras tratadas com solvente universal e hexano, os PAHs obtidos são os mais voláteis enquanto que nas amostras tratadas com gasolina obtém-se os PAHs mais pesados. Poderíamos afirmar que o solvente universal e o hexano são bons extractores dos PAHs voláteis e, pelo contrário, a gasolina extrai bem os PAHs pesados, e que, nenhum dos três solventes permite obter o conjunto dos 16 PAHs. Contudo será mais prudente afirmar que estes já existam nos solventes.

Por outra parte, com os resultados obtidos não se pode obter uma conclusão clara sobre as diferenças entre as amostras tratadas com ou sem tratamento de nanopartículas ferro.

3.3 Resultados referentes ao segundo conjunto de ensaios.

Os resultados referentes a este segundo conjunto de ensaios, vão ser apresentados de uma forma conjunta, onde apenas os valores mais importantes serão apresentados. De qualquer forma estes estão disponibilizados no apêndice C, para uma consulta mais pormenorizada.

De modo a que estes resultados sejam válidos, estes têm de validar certas condições, nomeadamente a taxa de recuperação dos marcados (relativo às dioxinas dos padrões internos que foram introduzidas nos ensaios) e o LOD (limite de deteção). Quando a quantidade de dioxinas é inferior ao limite de deteção, isto quer dizer que existe demasiado ruído no sinal do cromatograma para dizer com exactidão se o pico que se está a considerar é um dos compostos de interesse ou não. Mas através do tempo de retenção do pico relativo ao padrão interno e a relação de íões principais e secundários, tudo parece indicar que sim, que se trata de um dos compostos que se pretende encontrar, portanto, deve-se considerar. Em qualquer caso, por precaução considera-se todos os picos, para não correr riscos de se dizer que a amostra possui baixos níveis de dioxinas e que na realidade não sejam assim tão baixos. Nos compostos em que não se obtiveram picos e ou valores realmente muito baixos em relação aos seus LOD correspondentes, colocou se não ND (não detectado). Na taxa de recuperação, as recuperações dos marcados devem respeitar os intervalos que se encontram disponibilizados na tabela 2-3. Tal facto veio a comprovar-se pelas recuperações obtidas, validando assim os resultados.

3.3.1 Estudo da extracção das dioxinas nas cinzas utilizando diferentes solventes.

Tabela 3-6. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com os diversos solventes.

Pg/g de cinza		H1	D1	G1
1	2378-TCDF	6	10	11
2	12378-PeCDF	2	7	15
3	23478-PeCDF	1	10	ND
4	123478-HxCDF	ND	5	ND
5	123678-HxCDF	1	5	ND
6	234678-HxCDF	1	6	ND
7	123789-HxCDF	8	2	ND
8	1234678-HpCDF	2	16	21
9	1234789-HpCDF	ND	2	4
10	OCDF	4	17	142
11	2378-TCDD	ND	ND	ND
12	12378-PeCDD	ND	3	13
13	123478-HxCDD	3	2	ND
14	123678-HxCDD	ND	3	ND
15	123789-HxCDD	2	2	ND
16	1234678-HpCDD	ND	15	23
17	OCDD	ND	37	138
	Total	28	140	368

* ND- significa não detectado

Comparando os três solventes entre si através da análise da tabela 3-6, aquele que em teoria, extrai mais será a gasolina, contudo ainda longe da extracção obtida quando se aplicam as condições ideais (tabela 3-1). E ao inverso o que em teoria será pior extractor será o hexano.

3.3.2 Estudo da remoção de dioxinas aplicando diversos tratamentos de nanopartículas de ferro.

Tabela 3-7. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com o solvente hexano e com os diversos tratamentos.

Pg/g de cinza		H1	H2	H3	H4
1	2378-TCDF	6	1	1	ND
2	12378-PeCDF	2	6	2	1
3	23478-PeCDF	1	10	ND	1
4	123478-HxCDF	ND	8	ND	1
5	123678-HxCDF	1	8	ND	1
6	234678-HxCDF	1	27	ND	ND
7	123789-HxCDF	8	15	ND	ND
8	1234678-HpCDF	2	157	1	ND
9	1234789-HpCDF	ND	54	ND	ND
10	OCDF	4	6629	13	21
11	2378-TCDD	ND	ND	ND	ND
12	12378-PeCDD	ND	2	ND	2
13	123478-HxCDD	3	ND	ND	ND
14	123678-HxCDD	ND	ND	ND	ND
15	123789-HxCDD	2	ND	ND	ND
16	1234678-HpCDD	ND	ND	3	ND
17	OCDD	ND	3	24	ND
Total		28	6920	43	27

* ND- significa não detectado

Tabela 3-8. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com o solvente universal e com os diversos tratamentos.

Pg/g de cinza		D1	D2	D3	D4
1	2378-TCDF	10	7	10	10
2	12378-PeCDF	7	10	10	11
3	23478-PeCDF	10	16	12	6
4	123478-HxCDF	5	12	6	6
5	123678-HxCDF	5	8	5	5
6	234678-HxCDF	6	50	7	ND
7	123789-HxCDF	2	43	ND	ND
8	1234678-HpCDF	16	281	21	24
9	1234789-HpCDF	2	165	17	ND
10	OCDF	17	47299	151	18
11	2378-TCDD	ND	ND	2	ND
12	12378-PeCDD	3	2	4	2
13	123478-HxCDD	2	1	3	ND
14	123678-HxCDD	3	ND	4	ND
15	123789-HxCDD	2	ND	2	ND
16	1234678-HpCDD	15	ND	21	21
17	OCDD	37	54	70	64
Total		140	47947	345	167

* ND- significa não detectado

Tabela 3-9. Conteúdo de PCDD/Fs nas cinzas volantes, obtidos com o solvente gasolina e com os diversos tratamentos.

Pg/g de cinza		G1	G2	G3	G4
1	2378-TCDF	11	ND	ND	ND
2	12378-PeCDF	15	28	ND	11
3	23478-PeCDF	ND	24	23	25
4	123478-HxCDF	ND	13	15	13
5	123678-HxCDF	ND	ND	15	ND
6	234678-HxCDF	ND	35	19	ND
7	123789-HxCDF	ND	27	10	ND
8	1234678-HpCDF	21	197	83	55
9	1234789-HpCDF	4	105	33	42
10	OCDF	142	17680	5612	1539
11	2378-TCDD	ND	ND	ND	ND
12	12378-PeCDD	13	ND	ND	27
13	123478-HxCDD	ND	ND	ND	60
14	123678-HxCDD	ND	ND	ND	23
15	123789-HxCDD	ND	ND	9	10
16	1234678-HpCDD	23	ND	ND	44
17	OCDD	138	93	64	ND
Total		368	18201	5884	1849

* ND- significa não detectado

Analisando as tabelas (3-7, 3-8, 3-9), verifica-se que existe um claro aumento da concentração de PCDD/Fs, em todos os três solventes, quando aplicado o tratamento com as nanopartículas de ferro, nomeadamente nas colunas nº 2 referentes as nanopartículas sintetizadas no laboratório. Nos outros dois tratamentos também se verifica este aumento e tal facto é acentuado quando se utiliza a gasolina. Quando aplicado os tratamentos com as nanopartículas, ao inverso do que se pretendia com este projecto, existe um claro aumento da concentração, onde se destaca o aumento nos furanos, mais concretamente o OCDF e em menor escala nos HpCDF. De referir também que as dioxinas e os furanos reagem de formas distintas aos tratamentos com nanopartículas de ferro, as dioxinas exceptuando as octacloradas, onde existe um aumento da sua presença, não existe alterações, enquanto que nos furanos verifica-se um real aumento.

Para uma melhor percepção do que foi escrito anteriormente, os dados serão tratado também em termos de percentagem, quer em tabela (tabela 3-10), quer graficamente (figura 3-2). Permitindo desta forma que a análise seja mais fácil.

Tabela 3-10. Percentagem relativa à abundância, em pg/g (perfil).

% de Abundância pg/g		H1	H2	H3	H4	D1	D2	D3	D4	G1	G2	G3	G4
1	2378-TCDF	20	0	1	0	7	0	3	6	3	0	0	0
2	12378-PeCDF	7	0	4	5	5	0	3	7	4	0	0	1
3	23478-PeCDF	2	0	0	2	7	0	4	3	0	0	0	1
4	123478-HxCDF	0	0	0	4	3	0	2	4	0	0	0	1
5	123678-HxCDF	2	0	0	3	4	0	2	3	0	0	0	0
6	234678-HxCDF	2	0	0	2	4	0	2	0	0	0	0	0
7	123789-HxCDF	27	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
8	1234678-HpCDF	5	2	2	0	11	1	6	14	6	1	1	3
9	1234789-HpCDF	0	1	0	0	1	0	5	0	1	1	1	2
10	OCDF	13	96	30	78	12	99	44	11	39	97	95	83
11	2378-TCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	12378-PeCDD	0	0	0	6	2	0	1	1	3	0	0	1
13	123478-HxCDD	12	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	3
14	123678-HxCDD	0	0	0	0	2	0	1	0	0	0	0	1
15	123789-HxCDD	9	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1
16	1234678-HpCDD	0	0	6	0	11	0	6	13	6	0	0	2
17	OCDD	0	0	55	0	27	0	20	38	38	1	1	0

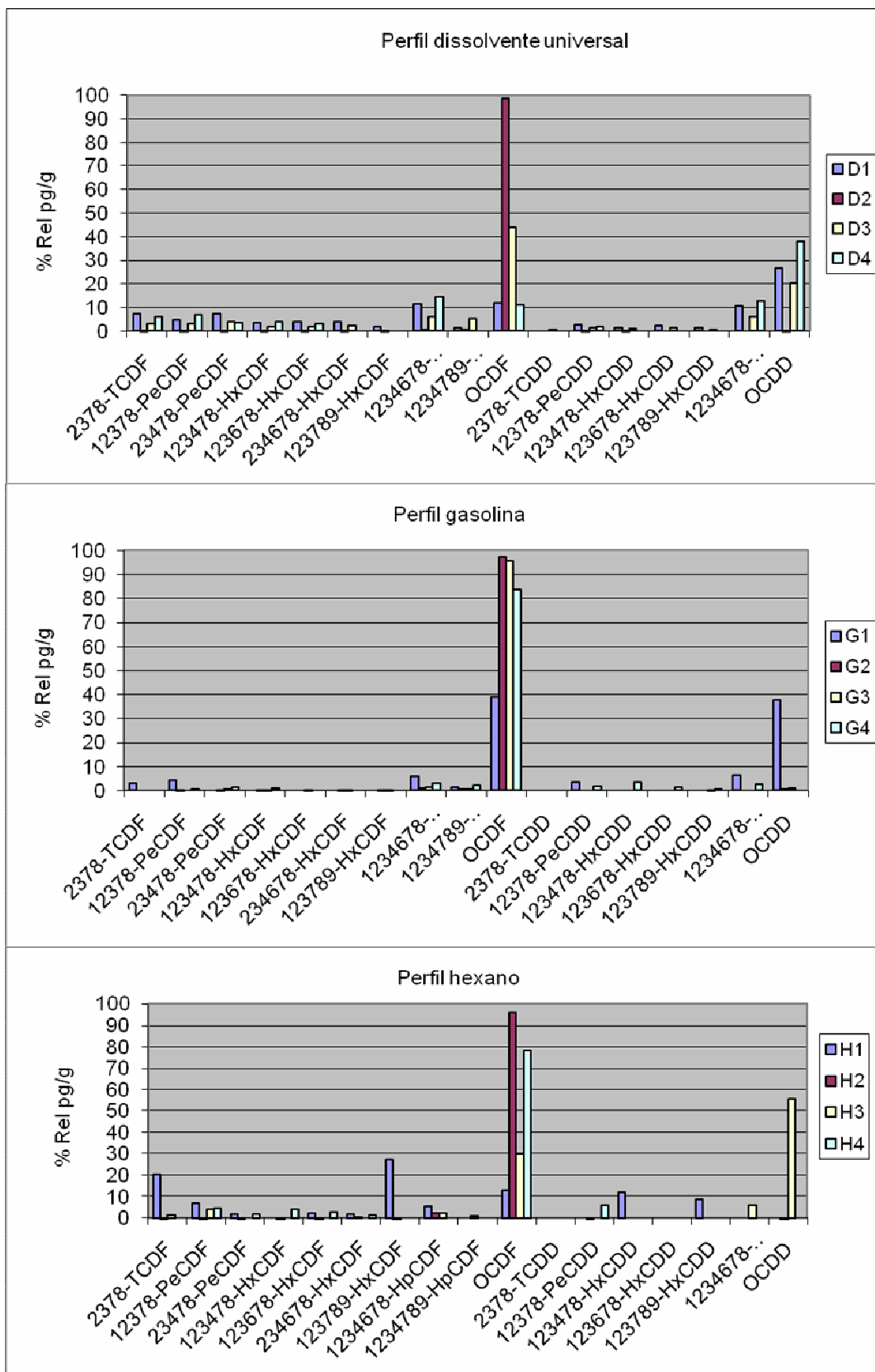


Figura 3-0-5. Gráficos referentes à percentagem relativa de abundância em pg/g (perfis).

Tabela 3-11. Conteúdo de PCDD/Fs totais nas cinzas volantes, obtidos no solvente hexano e com os diversos tratamentos.

Pg/g de cinza	H1	H2	H3	H4
Total -tetrafuranos	116	131	4	11
Total -Tetradióxinas	189	98	17	30
Total -Penta furanos	11	96	3	9
Total -Pentadióxinas	15	54	83	20
Total -Hexa furanos	78	444	45	47
Total -Hexadióxinas	140	157	3	23
Total -Hepta furanos	38	612	44	10
Total -heptadióxinas	11	8049	29	66
OCDF	4	6629	13	21
OCDD	ND	3	24	ND
Total	603	16274	264	237

* ND- significa não detectado

Tabela 3-12. Conteúdo de PCDD/Fs totais nas cinzas volantes, obtidos no solvente universal e com os diversos tratamentos.

Pg/g de cinza	D1	D2	D3	D4
Total -tetrafuranos	238	274	354	224
Total -Tetradióxinas	56	97	23	83
Total -Penta furanos	117	223	137	117
Total -Pentadióxinas	24	50	28	71
Total -Hexa furanos	45	579	89	39
Total -Hexadióxinas	46	94	40	36
Total -Hepta furanos	81	1706	44	24
Total -heptadióxinas	88	11041	58	38
OCDF	17	47299	151	18
OCDD	37	54	70	64
Total	747	61416	994	712

Tabela 3-13. Conteúdo de PCDD/Fs totais nas cinzas volantes, obtidos no solvente gasolina e com os diversos tratamentos.

Pg/g de cinza	G1	G2	G3	G4
Total -tetrafuranos	381	399	ND	896
Total -Tetradióxinas	580	775	ND	684
Total -Penta furanos	49	262	987	94
Total -Pentadióxinas	138	95	636	401
Total -Hexa furanos	29	231	515	13
Total -Hexadióxinas	234	499	207	108
Total -Hepta furanos	104	804	499	153
Total -heptadióxinas	48	22372	7294	1697
OCDF	142	17680	5612	1539
OCDD	138	93	64	ND
Total	1845	43210	15814	5585

* ND- significa não detectado

Nas tabelas (3-11, 3-12, 3-13), são considerados todos os compostos e não só os 17 mais importantes a nível toxicológico. É comprovado o que anteriormente foi referido em que de uma forma geral a gasolina é o melhor solvente por forma a extrair as dioxinas. E no tratamento nº2, existe um maior aumento da concentração de dioxinas e furanos. No hexano, apesar de ser considerado entre os três o pior solvente para estas condições, é o único que apresenta um decréscimo considerável nas dioxinas e furanos nos tratamentos nº 3 e 4, mas insuficiente visto que a percentagem de extracção ser relativamente baixa. E ao analisar estas tabelas (3-11, 3-12, 3-13), verifica-se que existe um real aumento das heptadioxinas, sobretudo no tratamento nº2, tal facto não era possível analisar com as tabelas anteriores (3-7, 3-8, 3-9), sendo mais um dado mais que corrobora o aumento das dioxinas furanos, ao contrário do que se pretendia inicialmente, o seu decréscimo.

3.3.3 Toxicidade equivalente, nos diversos ensaios.

Tabela 3-14. Toxicidade equivalente utilizando o critério I-TEQ.

Pg I-TEQ/g		I-TEF	H1	H2	H3	H4	D1	D2	D3	D4	G1	G2	G3	G4
1	2378-TCDF	0,100	0,559	0,113	0,06	0	1,0288	0,7263	1,004	0,9638	1,0788	0	0	0
2	12378-PeCDF	0,050	0,093	0,286	0,09	0,0613	0,3369	0,4888	0,513	0,5563	0,7669	1,39313	0	0,5425
3	23478-PeCDF	0,500	0,269	5,125	0	0,2688	4,9688	7,875	6,231	2,9063	0	11,8438	11,48	12,275
4	123478-HxCDF	0,100	0	0,83	0	0,1125	0,4775	1,2413	0,565	0,6113	0	1,26375	1,469	1,2838
5	123678-HxCDF	0,100	0,069	0,768	0	0,08	0,5163	0,8188	0,533	0,5	0	0	1,531	0
6	234678-HxCDF	0,100	0,055	2,738	0	0,0425	0,5513	4,9975	0,731	0	0	3,455	1,924	0
7	123789-HxCDF	0,100	0,755	1,453	0	0	0,24	4,3088	0	0	0	2,705	0,996	0
8	1234678-HpCDF	0,010	0,015	1,572	0,01	0	0,1574	2,8076	0,205	0,2363	0,2088	1,97138	0,831	0,5453
9	1234789-HpCDF	0,010	0	0,544	0	0	0,0166	1,6483	0,173	0	0,0425	1,048	0,33	0,415
10	OCDF	0,001	0,004	6,629	0,01	0,0208	0,0165	47,299	0,151	0,0184	0,1421	17,6801	5,612	1,5393
11	2378-TCDD	1,000	0	0	0	0	0	0	1,675	0	0	0	0	0
12	12378-PeCDD	0,500	0	0,8	0	0,825	1,6625	1,1938	1,869	1,2375	6,3	0	0	13,638
13	123478-HxCDD	0,100	0,329	0	0	0	0,1888	0,0775	0,291	0	0	0	0	6,0288
14	123678-HxCDD	0,100	0	0	0	0	0,275	0	0,448	0	0	0	0	2,2888
15	123789-HxCDD	0,100	0,246	0	0	0	0,1525	0	0,174	0	0	0	0,948	0,9963
16	1234678-HpCDD	0,010	0	0	0,03	0	0,1474	0	0,207	0,2111	0,2328	0	0	0,4449
17	OCDD	0,001	0	0,003	0,02	0	0,0372	0,0536	0,07	0,0638	0,1383	0,09279	0,064	0
I-TEQ total			2,393	20,86	0,22	1,4108	10,773	73,536	14,84	7,3045	8,9101	41,4529	25,18	39,997

Tabela 3-15. Percentagem relativa à toxicidade de cada composto, pg I-TEQ/g (perfil).

% de Abundância pg I-TEQ/g	H1	H2	H3	H4	D1	D2	D3	D4	G1	G2	G3	G4
2378-TCDF	23	1	27	0	10	1	7	13	12	0	0	0
12378-PeCDF	4	1	41	4	3	1	3	8	9	3	0	1
23478-PeCDF	11	25	0	19	46	11	42	40	0	29	46	31
123478-HxCDF	0	4	0	8	4	2	4	8	0	3	6	3
123678-HxCDF	3	4	0	6	5	1	4	7	0	0	6	0
234678-HxCDF	2	13	0	3	5	7	5	0	0	8	8	0
123789-HxCDF	32	7	0	0	2	6	0	0	0	7	4	0
1234678-HpCDF	1	8	5	0	1	4	1	3	2	5	3	1
1234789-HpCDF	0	3	0	0	0	2	1	0	0	3	1	1
OCDF	0	32	6	1	0	64	1	0	2	43	22	4
2378-TCDD	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0
12378-PeCDD	0	4	0	58	15	2	13	17	71	0	0	34
123478-HxCDD	14	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	15
123678-HxCDD	0	0	0	0	3	0	3	0	0	0	0	6
123789-HxCDD	10	0	0	0	1	0	1	0	0	0	4	2
1234678-HpCDD	0	0	12	0	1	0	1	3	3	0	0	1
OCDD	0	0	11	0	0	0	0	1	2	0	0	0

Com estas tabelas (3-14, 3-15), pretende-se demonstrar que apesar do aumento verificado e das suas grandes quantidades em pg/g, nos HpCDFs e no OCDF, estes poderão não ter tanta relevância na toxicidade final, visto serem dos que possuem menores factores de equivalência tóxica. Esta afirmação verifica-se em todos os ensaios exceptuando os ensaios realizados com o tratamento nº2. E ao inverso, outros compostos que existem em menores quantidades, possuem uma maior expressão.

3.4 Resultado do conteúdo de dioxinas e furanos para amostras de nanopartículas de ferro obtidas através do cloreto de ferro (branco) e cloreto de ferro (FeCl₃).

Ter em atenção que os resultados referentes à primeira coluna são expressos em pg de dioxinas por g de nanopartículas de ferro, enquanto que, os resultados na segunda coluna são expressos em pg de dioxinas por gramas de cinza. Os resultados expressos desta forma, possibilitam a comparação entre os ensaios.

Tabela 3-16 Resultado do conteúdo de PCDD/Fs numa amostra de cloreto de ferro (FeCl₃).

Isómero	pg/g de nanopartículas de ferro	Pg/g de cinza
2378-TCDF	24,3	3,0
12378-PeCDF	17,3	2,2
23478-PeCDF	9,8	1,2
123478-HxCDF	19,8	2,5
123678-HxCDF	5,0	0,6
234678-HxCDF	4,6	0,6
123789-HxCDF	4,1	0,5
1234678-HpCDF	121,6	15,2
1234789-HpCDF	54,0	6,8
OCDF	155958,8	19494,9
2378-TCDD	4,1	0,5
12378-PeCDD	2,4	0,3
123478-HxCDD	3,4	0,4
123678-HxCDD	3,6	0,5
123789-HxCDD	4,1	0,5
1234678-HpCDD	3,4	0,4
OCDD	47,1	5,9
Total	156287,6	19535,9

Tabela 3-17 Resultado do conteúdo de PCDD/Fs numa amostra de nanopartículas de ferro obtidas através da reacção do FeCl_3 com NaBH_4 .

Isómero	pg/g de nanopartículas de ferro	Pg/g de cinza
2378-TCDF	74,6	9,3
12378-PeCDF	193,3	24,2
23478-PeCDF	238,1	29,8
123478-HxCDF	351,5	43,9
123678-HxCDF	257,6	32,2
234678-HxCDF	776	97,0
123789-HxCDF	830,7	103,8
1234678-HpCDF	2284	285,5
1234789-HpCDF	2330,6	291,3
OCDF	420093,1	52511,6
2378-TCDD	43,3	5,4
12378-PeCDD	34,3	4,3
123478-HxCDD	26,7	3,3
123678-HxCDD	26,1	3,3
123789-HxCDD	9,6	1,2
1234678-HpCDD	27,6	3,5
OCDD	146,4	18,3
Total	427743,5	53467,9

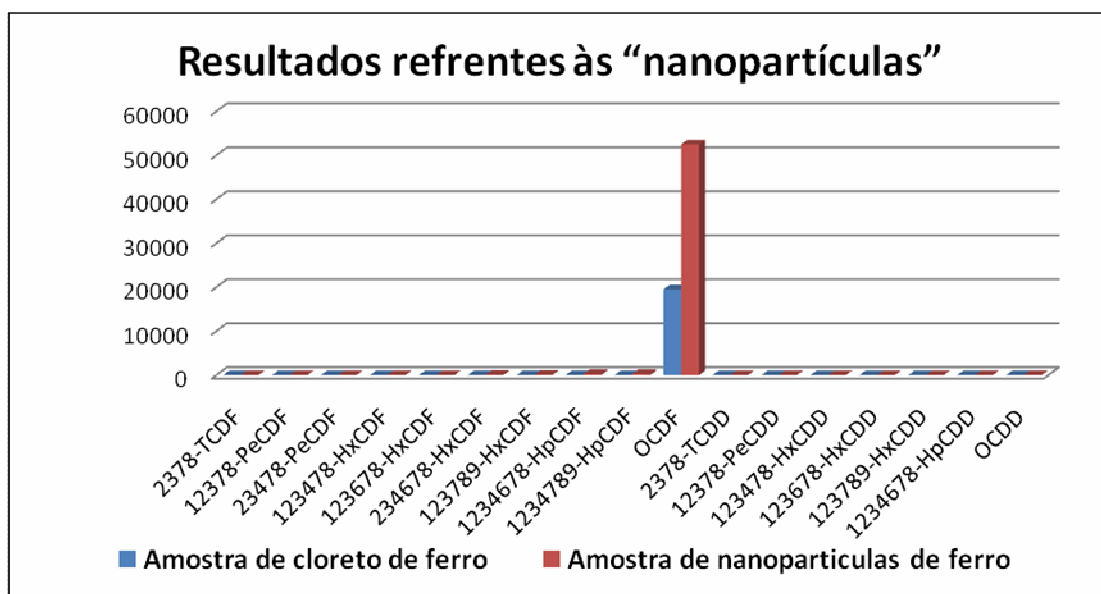


Figura 3-6. Gráfico referente ao conteúdo de PCDD/Fs presentes nas amostras de cloreto de ferro e nas nanopartículas sintetizadas laboratorialmente.

Ao analisar a tabela 3-16 e o gráfico 3-6 verifica-se que o cloreto de ferro por si só já contém PCDD/Fs, com destaque para o furano octaclorado.

Na tabela 3-17, referente às nanopartículas de ferro produzidas laboratorialmente, verifica-se um aumento em grande escala de dioxinas (nomeadamente a octa-furano) e através da figura 3-6, que compara a quantidade de dioxinas e furanos existente na amostra inicial de FeCl_3 com as nanopartículas pode-se afirmar claramente que quando são produzidas as nanopartículas existe uma clara formação de dioxinas à temperatura ambiente.

3.5 Resultado do conteúdo de dioxinas e furanos para o ensaio de caracterização do solvente gasolina (branco).

Não foi possível determinar os resultados neste ensaio, pelo que, se pode afirmar, que houve algum erro ao longo da execução laboratorial. Como não a existe a possibilidade de repetir o ensaio, partiu-se do pressuposto que este solvente, assim como os outros dois utilizados, não possuíam dioxinas ou que a sua contribuição seria mínima, não influenciando desta forma o resultado final.

4. CONCLUSÕES

A primeira conclusão que se pode retirar da análise dos resultados e sua comparação, é que não se consegue obter grandes percentagens de extracção quando comparadas com a extracção realizada às cinzas volantes mediante o soxhlet com tolueno, (nas condições de temperatura e pressão ambiente). E que sem o prévio tratamento, com ácido clorídrico nas cinzas, a extracção também será menor e a ausência da etapa de limpeza ácido/base torna difícil e até mesmo impossível a análise das dioxinas através do HRGC-HRMS. Dos três solventes utilizados, verificou-se que o melhor solvente é a gasolina e o pior é o hexano.

Contudo, o objectivo a que este estudo se propôs; a eliminação das dioxinas e furanos presentes em cinzas volantes resultantes da incineradora dos RSU, através de um tratamento com nanopartículas de ferro, não se veio a verificar, pelo menos segundo estas condições, podendo-se afirmar que de uma forma generalizada resultou numa formação de dioxinas/furanos (e em concreto, com o tratamento das nanopartículas sintetizadas no laboratório, houve um enorme aumento de OCDF). Pelo que seria de interesse continuar a investigar, se seria possível eliminar as dioxinas fazendo alterar outras variáveis, como por exemplo a temperatura.

Claro que, este aumento da concentração das dioxinas/furanos pode ser devido a várias origens:

1. Existência de dioxinas nas nanopartículas de ferro;
2. Formação de dioxinas à temperatura ambiente, quando aplicado o tratamento das nanopartículas.

Com a análise aos resultados dos ensaios realizados às nanopartículas, esta dúvida dissipa-se, pois verificou-se que, o cloreto de ferro por si só já continha um numero considerável de dioxinas e ao serem sintetizadas as nanopartículas, este numero aumenta consideravelmente (em particular a OCDF), o que leva a afirmar que estas se formam quando estão a ser sintetizadas as nanopartículas de ferro. Resumindo, o aumento do numero das dioxinas é justificado pela aplicação do tratamento das nanopartículas, pois estas por si só já possuem dioxinas resultantes da sua preparação (dioxina é um produto da reacção), havendo por isso uma transferência de dioxinas das nanopartículas para os solventes.

O facto de as dioxinas já existirem nas nanopartículas, inviabiliza de certa forma os objectivos iniciais a que este estudo se propôs, pois pretendia-se eliminar e não “adicionar” mais, às já existentes. Claro que com estes resultados surpreendentes torna-se inevitável criar uma nova linha de investigação, redireccionando-a para novos objectivos.

O facto de as dioxinas se terem formado à temperatura ambiente ou a uma temperatura ligeiramente superior (visto a reacção de formação das nanopartículas de ferro ser exotérmica), esta seria à partida, uma hipótese pouco provável, pois até à data não existe registo de que tal facto tenha acontecido, pelo que, pela primeira vez, será possível provar que as dioxinas se podem formar à temperatura ambiente. Apenas existe registos que se tenham formado a uma temperatura de 70°C numa compostagem de lodo do esgoto, [58]. O que, revoluciona os conhecimentos existentes sobre os processos de formação das dioxinas.

A grande conclusão final que se pode deduzir, é que apesar de existirem artigos, como por exemplo o estudo realizado por Patanjali Varanasi, Andrés Fullana e Sukh sidhu, em “A remediação de solos contaminados com PCBs utilizando nanopartículas de ferro”, em que foi possível a eliminação de PCBs através de um tratamento com nanopartículas de ferro, [17], tal facto não se verificou com as dioxinas e para além de não as eliminar verificou-se um aumento, pelo que, poderá existir uma formação destas à temperatura ambiente.

Apesar de se louvar todos os esforços realizados na tentativa de se reduzir ou eliminar o problema das dioxinas resultantes da incineração dos RSU, estes não resolvem a contaminação por outros meios, no ambiente. E muitas das vezes na tentativa de resolver este problema das substâncias tóxicas, apenas se geram mais e ou são transformadas em outras mais tóxicas que as originais. Pelo que, do meu ponto de vista, a resolução do problema das dioxinas nas incineradoras, passa primeiro pela redução, reutilização e reciclagem dos resíduos urbanos e só mais tarde, se for inevitável a incineração destes mesmos. Tentar eliminar o uso de plásticos clorados (PVC e PVDC) na incineração, otimizar as condições de combustão e as condições de tratamentos dos gases, e todos os outros métodos já referenciados anteriormente, seria, em parte, uma solução possível.

5. TRABALHO FUTURO.

Chegou-se à conclusão que se formam dioxinas à temperatura ambiente durante o processo de produção das nanopartículas. Devido à novidade desta conclusão, onde é possível de facto provar que se formaram dioxinas quando se estavam a preparar as nanopartículas de ferro, propõe-se um novo estudo de modo a abrir uma nova linha de investigação, para tentar justificar e compreender o porquê de tal facto, verificando o mecanismo de formação destas dioxinas a baixa temperaturas. Averiguando se esta conclusão é verdadeira. Sabe-se que até a data não existe registo de formação de dioxinas a uma temperatura tão baixa, o que torna estes resultados tão surpreendentes e de extrema importância a continuação deste estudo. Levando ao reconhecimento de que estas podem estar a ser produzidas e liberadas no meio ambiente sem que nos déssemos conta.

O trabalho a realizar no futuro, passa também, por verificar a existência de dioxinas, PAHs, Clorofenóis e Clorobenzenos nos solventes, pois para este estudo não foi considerado esta hipótese, partindo-se do pressuposto que não teriam ou que não iam interferir com relevância nos resultados obtidos.

Uma outra etapa do trabalho no futuro, passa por verificar a percentagem de extracção de dioxinas pelos solventes que é possível obter, misturando apenas as nanopartículas com os solventes, assim como a quantidade que restou nas nanopartículas.

Por fim, como ficou provado que nas condições que foram realizadas este estudo, não foi possível eliminar as dioxinas, é imperativo continuar este estudo, mas desta vez alterando algumas variáveis, como por exemplo a temperatura.

Apêndice A - Problemática Global dos resíduos

Na sociedade actual em que vivemos, com a constante produção de resíduos, constitui um grave problema, devido às suas características, cada vez mais contaminantes e ao elevado volume de produção dos mesmos. As políticas de resíduos desenvolvidas nos países mais industrializados têm evoluído à medida que avançam os conhecimentos científicos e a consciência do cidadão em termos de meio ambiente.

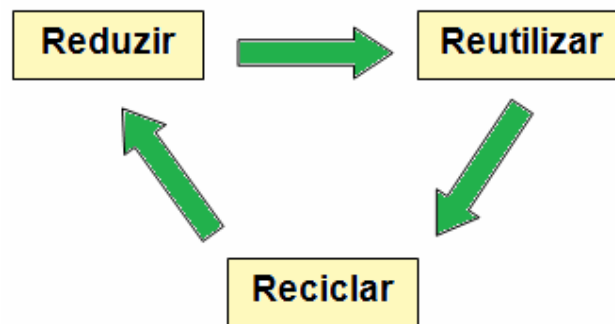


Figura A-5-1. Pirâmide de gestão sustentável de resíduos e a “teoria” dos 3 R’s.

Deve-se portanto recorrer primeiramente à valorização do resíduo mediante a “teoria” dos 3 R’s: o primeiro passo passa pela Redução na origem da geração dos resíduos ou a minimização mediante a prevenção, introduzindo alterações nos processos de produção, matérias-primas e inclusive nos hábitos dos consumidores, esquecendo a velha filosofia de usar e tirar. Como segundo passo, a Reutilização, de uma forma directa ou indirecta do material; seguido pela Reciclagem por meio das numerosas técnicas existentes. Por ultimo, o tratamento e eliminação dos resíduos inevitáveis ou não recicláveis.

A incineração/combustão é um dos processos térmicos que se podem aplicar ao tratamento e eliminação dos resíduos para diminuir a sua quantidade e aproveitar a sua potencialidade energética. Durante as últimas décadas, a maioria

dos países industrializados com densidades de população elevadas, têm empregado a combustão como procedimento alternativo ao aterro controlado, para o tratamento dos resíduos sólidos urbanos. A utilização desta tecnologia permite reduzir em grande medida o peso e o volume dos resíduos a tratar, para além de se poder obter energia.

São precisamente o poder calorífico do material a tratar e o potencial contaminante das emissões, os motivos que têm feito evolucionar o sistema de incineração, alcançando desta forma maiores rendimentos da combustão e maior eficácia na eliminação de contaminantes.

Este potencial contaminante tem vindo a tornar-se numa das maiores preocupações, devido aos seus efeitos nefastos para a nossa saúde e pela sua contribuição pela diminuição da qualidade de vida. De forma a reduzir a poluição provocada pelos contaminantes derivados de combustões, inúmeras leis de controlo de emissões foram estabelecidas para os poluentes de ar, solo e água. Alguns dos poluentes são biodegradáveis ou são destruídos eventualmente com o passar do tempo, enquanto outros são altamente estáveis e resistentes a qualquer degradação natural. Estes poluentes não biodegradáveis acumulados com o passar do tempo são designados como sendo “POP” ou “ Persistent organic pollutant”.

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's) são compostos altamente estáveis e que persistem no ambiente durante longos períodos de tempo, resistindo à degradação química, foto lítica e biológica. Têm a capacidade de se bio acumular em organismos vivos mais concretamente nos tecidos gordurosos sendo tóxicos para estes. Outra característica importante é o transporte, ou seja, a capacidade de percorrer longas distâncias, até milhares de quilómetros desde a sua fonte de origem. Propagam-se pelo ar, pela água e pelas espécies migratórias, acumulando-se assim nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Apêndice A.1. Convenção de Estocolmo.

Tendo em conta todas estas características nocivas e sabendo que os “POPs” não respeitam fronteiras, surgiu a necessidade de criar uma convenção internacional com força jurídica e de aplicação universal, que visa essencialmente controlar os poluentes orgânicos persistentes, mas também promove uso/invenção de tecnologias mais limpas que não prejudiquem o ambiente e claro, também promove à sua eliminação. Após uma maratona negocial, culminada com a Conferência de Plenipotenciários que decorreu em Estocolmo entre 21 e 23 de Maio de 2001, nasceu a **Convenção de Estocolmo**, assinada por 100 países, incluindo Portugal e Espanha e de notar a ausência dos EUA.

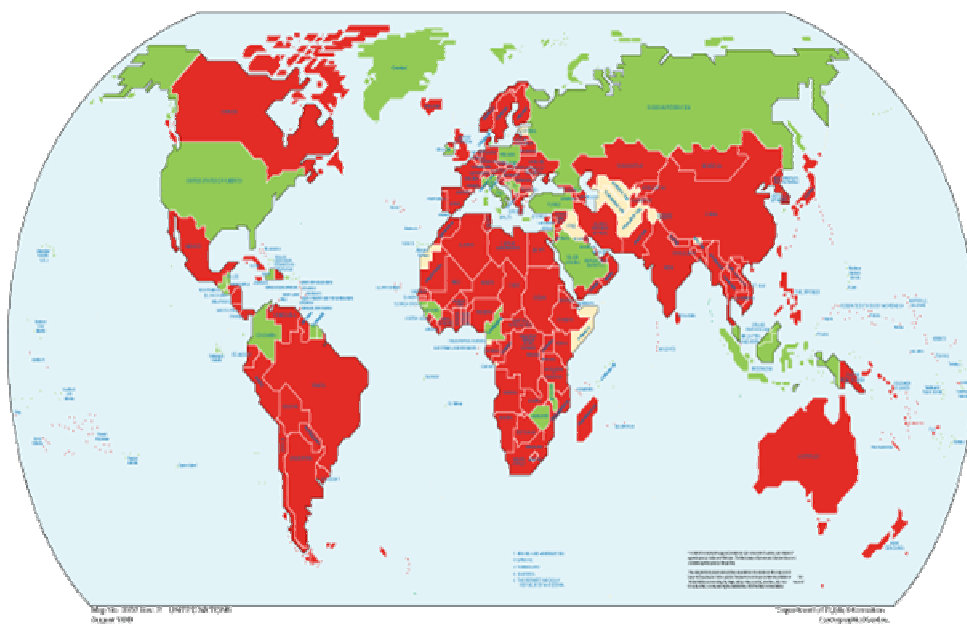


Figura A-5-2. Países Aderentes à Convenção de Estocolmo.

Numa primeira fase, a convenção abrange doze poluentes identificados, os denominados “dirty dozen”, a saber: 8 pesticidas (aldrina, clordano, DDT, dieldina, heptacloro, mirex e toxafeno), 2 químicos industriais (PCBs e hexaclorobenzeno, este também usado como pesticida) e 2 subprodutos involuntários de processos industriais de combustão (dioxina e furanos). Estes dois últimos foram o alvo de estudo neste presente trabalho.

A convenção de Estocolmo defende sete resoluções, [54]:

- O princípio de precaução;
- Obrigações de financiamento como auxílio, de países em desenvolvimento;
- Eliminação dos POP's produzidos intencionalmente, existentes e futuros, com excepção do DDT, sendo autorizado o seu fabrico apenas para controlo de insectos transmissores de doenças (malária);
- A eliminação, como objectivo último, dos subprodutos orgânicos persistentes (dioxinas, furanos e hexaclorobenzeno);
- A gestão e deposição sustentáveis de POP's;
- Limites estritos e interdições ao comércio de POP's;
- Reservas limitadas e transparentes: a maior parte das reservas à convenção - ou seja, excepções à sua aplicação – são específicas para certos países ou certos químicos.

E para que a UE pudesse implementar na íntegra as obrigações decorrentes deste acordo internacional, foi adoptado em 2004 o Regulamento (CE) nº 850/2004 relativo a poluentes orgânicos persistentes, [55]. A adopção deste regulamento constitui um avanço significativo para a redução destes mesmos. O regulamento exige que os Estados-membros estabeleçam inventários nacionais das suas libertações e que identifiquem as estratégias para os combater.

Em termos das dioxinas e furanos foi estabelecida uma estratégia comunitária, dividida em duas partes: uma parte que inclui acções para reduzir a

presença de dioxinas, furanos no ambiente; a outra, acções para reduzir a presença destes produtos na alimentação animal e humana.

No domínio da alimentação animal e humana, a estratégia “dioxinas” encontra-se assente em três vectores, [56]:

1. O estabelecimento de níveis máximos rigorosos, mas viáveis, na alimentação animal e humana com base nos resultados obtidos na redução da presença de dioxinas no ambiente.
2. O estabelecimento de níveis de acção que desencadeiam acções de intervenção quando forem detectados níveis na alimentação animal e humana claramente acima dos valores de referência. Esses níveis de acção funcionam como um sinal de alerta rápido.
3. O estabelecimento de níveis alvo a atingir com o tempo, para que a exposição da maioria da população europeia não exceda os limites recomendados pelo Comité Científico da Alimentação Humana.

No domínio do ambiente foi elaborado um plano de implementação comunitário, que define as acções a realizar a nível da UE, nomeadamente, as fontes industriais devem continuar sujeitas ao actual quadro legislativo como a directiva IPPC e a directiva relativa à incineração de resíduos, prosseguindo assim os trabalhos de identificação das Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) para a prevenção e controlo da poluição. No âmbito dos resíduos, o regulamento POP estabelece que as matérias contaminadas devem ser destruídas ou transformadas reversivelmente noutras substâncias. Existem algumas derrogações a esta regra geral mas sempre sujeitas a valores mínimos de dioxinas e furanos.

Apêndice A.2. Pirólise de resíduos

A pirólise consiste na decomposição físico-química da matéria devido à acção do calor e na ausência de um meio oxidante (degradação térmica de um material com carbono e na ausência do meio oxidante). No sentido mais estrito do processo de pirólise deve realizar-se na ausência de oxigénio. A pirólise é um processo muito complexo em que intervêm múltiplas reacções químicas e várias etapas, como o diagrama apresentado na figura A-3 demonstra.

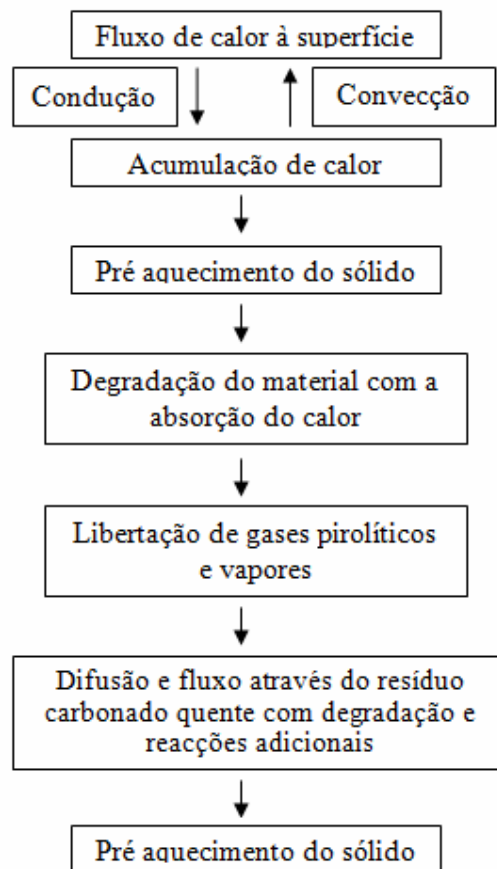


Figura A-5-3. Sequência de um processo de pirólise num sólido.

Como produtos da pirólise obtém-se gases (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO e outros), líquidos (azeites, acetonas, ácido acético, metanol, compostos oxigenados complexos, etc.) e um resíduo de carbono, cujas quantidades relativas dependem

das propriedades do resíduo a tratar e dos parâmetros da operação seleccionados.

Existe um grande número de parâmetros que influenciam a composição e os rendimentos dos produtos de pirólises. As variáveis mais importantes que podem afectar o resultado de um processo de pirólises são: composição da matéria-prima, temperatura, velocidade de aquecimento, humidade, tempo de residência e outros.

Este sistema é bastante utilizado pela indústria petroquímica e na fabricação de fibra de carbono. Outra aplicação da pirólise se dá no tratamento de resíduos. O processo é auto-sustentável sob o ponto de vista energético, pois, a decomposição química pelo calor na ausência de oxigénio, produz mais energia do que consome.

Apêndice A.3. Combustão de Resíduos

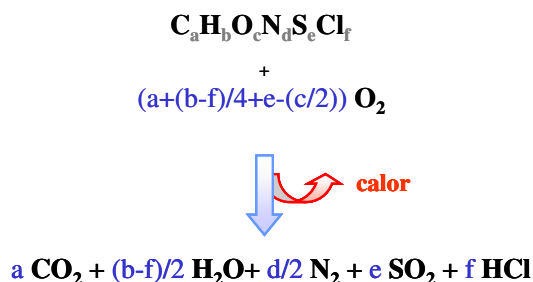
Combustão é uma reacção química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), usualmente o oxigénio. Numa combustão completa todos os materiais combustíveis são convertidos em CO_2 e H_2O e para que tal suceda são necessários 4 requisitos básicos: suplemento de ar para a combustão completa; temperaturas suficientemente altas para que a reacção se suceda; suficiente tempo de residência a temperatura altas e por fim, uma mistura suficiente de componentes de combustível e ar. Durante a reacção é libertado energia química do combustível sob a forma de calor.

A presença de oxigénio marca a diferença entre a pirólise e a combustão.

O processo de combustão que tem como objectivo principal a eliminação de resíduo é denominado incineração, onde estes dois conceitos se utilizam

indistintamente. Portanto, se pretendermos obter energia falamos em combustão ou se pretendermos falar em eliminação de resíduos falamos em incineração.

A reacção geral de combustão para um resíduo que contém C,H,O,N,S, e Cl representa-se na seguinte forma:



Durante o processo de combustão também se pode formar CO, SO₃ e Cl₂, [27].

Para os resíduos sólidos urbanos (RSU), conhecendo a análise elementar dos mesmos pode-se calcular o volume de ar teórico necessário para a sua combustão, mediante a seguinte fórmula:

$$\text{AR}_{\text{mínimo}}(\text{Nm}^3/\text{Kg de RSU}) = 8.8766 (\%C) + 26.44333 (\%H_2) + 3.3248 (\%S) - 3.3319 (\%O_2)$$

E para que um resíduo possa ser reciclado termicamente, a percentagem em humidade não deve ultrapassar os 65%, nos compostos inorgânicos a percentagem deve ser menor que 15% e a fracção de combustível têm de ser como mínimo de 30% (percentagens aproximadas), [27].

Apêndice B - Descrição detalhada do Equipamento utilizado.

Neste capítulo serão descritos os diversos equipamentos utilizados na preparação das amostras obtidas para posteriormente poderem ser analisadas. Nestes principais equipamentos, descreve-se também, as suas condições de funcionamento.

Apêndice B.1. Balança

Foi utilizado uma balança Ohaus Adventurertm modelo AR2140, com uma capacidade máxima de 210g e uma sensibilidade de 0.1mg.

Apêndice B.2. Extractor Soxhlet

A extracção de soxhlet é uma técnica de extracção sólido-líquido utilizada em algumas ocasiões neste trabalho, mas não de uma forma contínua nas amostras pois o objectivo principal neste trabalho era a obtenção de uma prática que pudesse ser utilizada numa escala industrial e não laboratorial.

Na figura B-1 é apresentado um esquema e a fotografia de um extractor soxhlet.

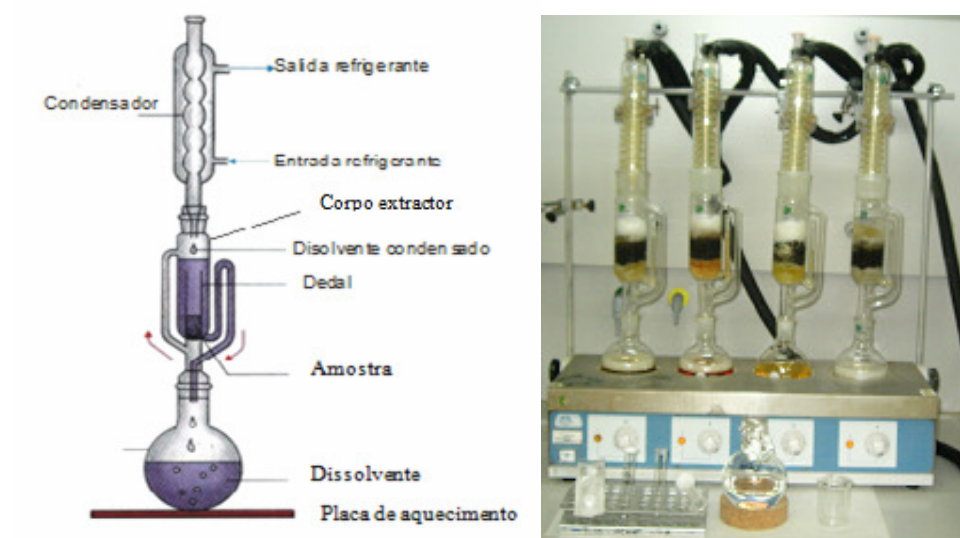


Figura B-1. Esquema e fotografia do extractor Soxhlet.

A amostra sólida a extrair, é misturada com sulfato de sódio anidro, sendo à posteriori colocada dentro do corpo extractor com lã de vidro; o solvente com que se pretende realizar a extracção é colocado num balão de fundo redondo, de forma que ao ser aquecido os vapores ascendem até ao condensador e nessa mesma zona condensam e caem sob a forma de gotas sobre o material sólido. O líquido inunda a amostra e sobe de nível até que alcança uma altura determinada e volta a cair sobre o balão de fundo redondo, realizando assim um ciclo de extracção. Uma velocidade de extracção adequada compreende a uns 4 ciclos/hora e o tempo de extracção pode variar entre as 16 e 24 horas.

Apêndice B.3. Rota vapor

O rota vapor é um equipamento amplamente utilizado para a eliminação de solventes orgânicos e para a concentração de amostras líquidas. O balão que contém a amostra a concentrar, é colocado a girar e submerge num banho no qual se pode controlar a temperatura. A evaporação do solvente produz-se tanto pelo aquecimento da amostra como também pelo vácuo que se aplica ao sistema, de modo a que o solvente se evapora e condensa no condensador. Para a concentração das distintas amostras utilizou-se o rota vapor Büchi modelo R-205 com controlo automático do vácuo, como mostra a figura B-2.



Figura B-2. Fotografia do rota vapor utilizado.

A etapa de concentração é a etapa mais crítica no sentido em que os compostos semi-voláteis mais ligeiros se podem perder com relativa facilidade. De todos os modos, a adição dos padrões internos antes da extracção e concentração minimiza o problema da possível perda parcial dos compostos presentes na amostra. Se os compostos mais ligeiros se perdem em parte, ao concentrar então presume-se que na mesma proporção os padrões internos similares também se percam. Posto isto, na hora final de fazer as análises, os resultados da quantificação sempre se fazem em referência à quantidade de compostos existentes inicialmente e não os que ficam para trás nas etapas anteriores.

Apêndice B.4. Equipamento Power-Preptm

Este equipamento Power-Preptm da companhia FMS é um sistema de gestão de fluidos automatizado, capaz de realizar de uma forma automática a purificação de extractos de amostra de distintas naturezas, para posteriormente se poder realizar análises de compostos tóxicos tais como dioxinas e furanos, PCBs, pesticidas e PAHs. Esta etapa também não foi aplicada em todas as amostras pela mesma justificação anteriormente referida para a extracção soxhlet.

O equipamento consiste basicamente numa série de electroválvulas que realizam de uma forma automática todo o processo de cromatografia líquida. Este equipamento é constituído por 5 módulos: o de potência (constituído pela fonte de alimentação, que fornece a potência necessária); o módulo de controlo (que controla todo o sistema e a comunicação com o computador); módulo de pressão e da bomba (contém a bomba e a monitorização da pressão); o módulo de válvulas (onde se controla as válvulas) e por fim o módulo de processamento das amostras.

O modo de trabalho com este equipamento consiste em primeiro lugar, na preparação e colocação dos distintos solventes e suas misturas nas posições correspondentes. Seguidamente, introduz-se o programa com as condições que se pretende e na continuação um programa de limpeza interna. Uma vez realizados estes passos, colocam-se as distintas colunas e a amostra que se pretende purificar no módulo de amostras, iniciando desta forma o programa anteriormente introduzido levando a cabo a purificação. Uma vez recolhida a amostra purificada, procede-se à substituição das colunas e das condições correspondentes e procede-se à limpeza do sistema, mediante distintos programas, para que o equipamento possa ser utilizado nas seguintes amostras.

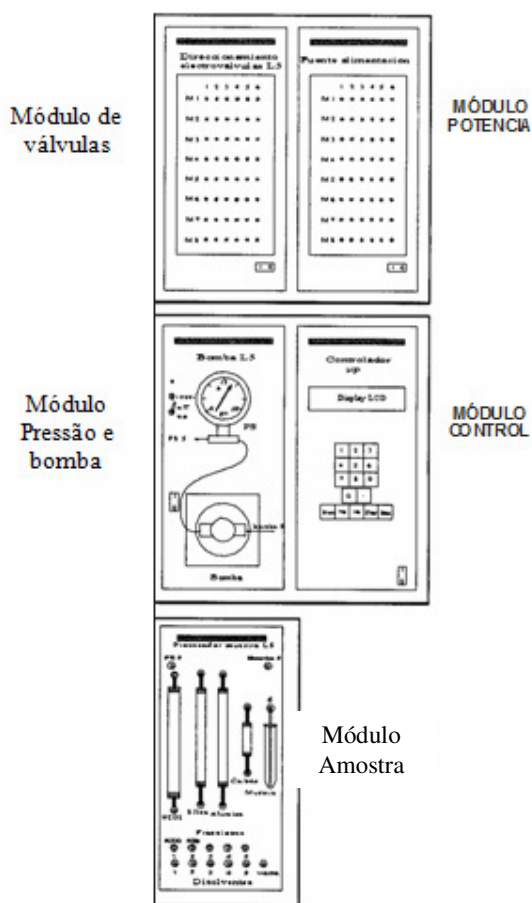


Figura B-3. Esquema e fotografia dos distintos módulos que constituem o equipamento PowerPrep™.

Apêndice B.5. Cromatografia de gases com espectrometria de massas (GC-MS).

A espectrometria de massas (MS), [50; 51], é provavelmente a técnica analítica de aplicação mais geral, pois é capaz de fornecer informação sobre a composição qualitativa e quantitativa de analitos orgânicos e inorgânicos, as estruturas de uma ampla variedade de espécies moleculares complexas e as relações isotópicas dos átomos dos componentes da amostra. Na figura B-4 encontra-se um esquema dos componentes principais de um espectrómetro de massas, cujo sistema de entrada consiste num cromatógrafo de gases.

A amostra líquida é injectada em primeiro lugar no cromatógrafo de gases, onde ocorre a separação dos compostos. Seguidamente, a fonte de ionização do espectrómetro de massas converte cada um dos componentes da amostra num feixe de iões positivos mediante um bombardeio com electrões, sendo estes iões depois acelerados no analisador de massas e separados em função da sua distinta relação massa/carga (M/Z). Por fim são convertidos num sinal eléctrico no detector. Estes equipamentos necessitam de trabalhar sobre um sistema de vácuo adequado de modo a manter as pressões baixas em todos os componentes do instrumento.

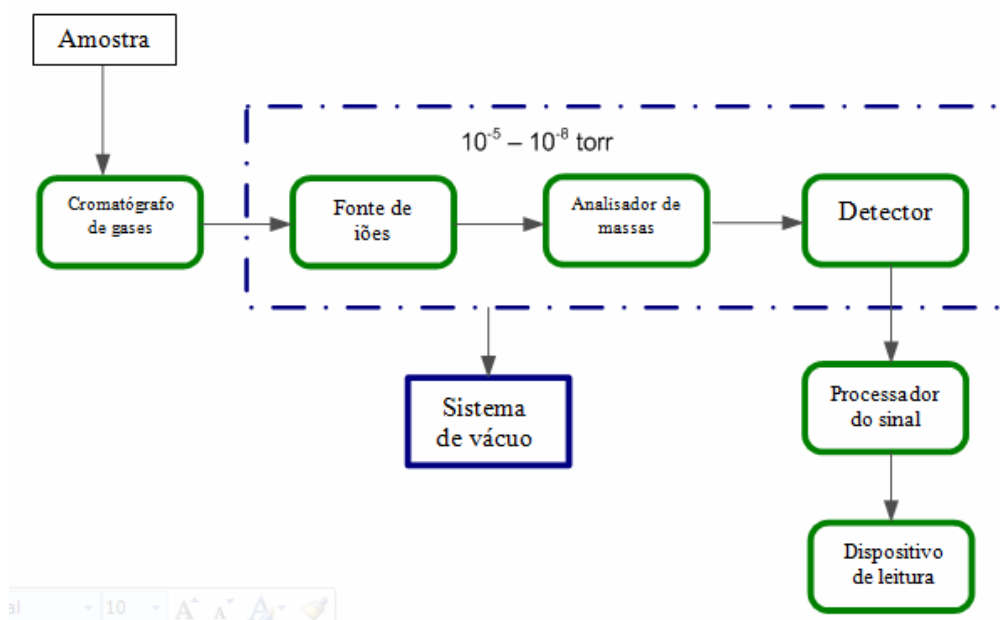


Figura B-4. Principais componentes de um espectrómetro de massas.

Para as análises dos PAHs, assim como os clorofenóis e clorobenzenos, mediante GC-MS, utilizou-se um cromatógrafo de gases Fisons GC8000, com uma coluna capilar DB-5 MS (60 m x 0.25 m) de J&W SCientigic Products, com um espectrómetro de massas MD8000 com fonte de impacto electrónico, analisador quadruplo e detector de multiplicador de electrões, trabalhando com um alcance de 40-500 umas e a 70 eV. As condições em que se realizaram as análises encontram-se nas tabelas B-1 e B-2.

Tabela B-1. Condições cromatográficas utilizadas nas análises dos PAHs, clorofenóis e clorobenzenos.

Parâmetro	Valor
Temperatura do injector GC	250 °C
Temperatura fonte MS	230 °C
Temperatura do analisador MS	150 °C
Temperatura detector MS	250 °C
Modo de injeção	Splitless
Volume injectado	1 µL

Tabela B-2. Temperaturas no cromatógrafo.

Velocidade (°C/min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
0	5	40
12	6	290
20	30	320

O detector do espectrómetro de massas pode seguir o sinal de um dos iões específicos (modo SIR, do inglês “Selective Ion Recording”), ou pode seguir o sinal de todos os iões (modo Scan). Quando se dispõe dos padrões dos compostos a analisar (neste caso o mix33), trabalha-se utilizando só os iões específicos dos compostos, porque de este modo se evitam interferências produzidas por compostos com tempos similares de retenção e também porque aumenta consideravelmente a sensibilidade do sinal. Mediante as análises por GC-MS em modo SIR analisaram-se os 16 PAHs assim como os clorofenóis e clorobenzenos que aparecem nas tabelas B-3 e B-4.

Tabela B-3. Ordem de aparecimento, assim como as massas dos iões principais dos 16 PAHs e dos padrões deuterados analisados em modo SIR.

Composto	M+	Composto	M+
1,4-Diclorobenceno-d ₄	150	Pireno	202
Naftaleno-d ₈	136	Benzo(a)antraceno	228
Naftaleno	128	Criseno-d ₁₂	240
Acenaftileno	153	Criseno	228
Acenafteno-d ₁₀	164	Benzo(b)fluoranteno	252
Acenafteno	154	Benzo(k)fluoranteno	252
Fluoreno	166	Benzo(a)pireno	252
Fenantreno-d ₁₀	188	Perileno-d ₁₂	264
Fenantreno	178	Indeno(1,2,3-cd)pireno	276
Antraceno	178	Dibenz(a,h)antraceno	278
Fluoranteno	202	Benzo(g,h,i)perileno	276

Tabela B-4. Congêneres, isómeros e massas principais medidas em análises de clorobenzenos e clorofenóis.

Clorobenzenos				Clorofenoles			
Congêneres	nº isómeros	M+	M+2	Congêneres	nº isómeros	M+	M+2
mono-	1	112	114	mono-	3	128	130
di-	3	146	148	di-	6	162	164
tri-	3	180	182	tri-	6	196	198
tetra-	3	214	216	tetra-	3	230	232
penta-	1	248	250	penta-	1	264	266
hexa-	1	282	284	hexa-	0		

A análise dos cromatogramas dos compostos semivoláteis levou-se a cabo pelo programa informático ChemStation. A identificação destes compostos levou-se a cabo em primeiro lugar por comparação de espectros de massas experimentais de cada um destes compostos com os espectros de massas que aparecem na base de dados NIST (livraria de espectros com mais de 60000 compostos, do inglês “National Institute of Standards and Technology”), escolhendo o composto de maior similaridade.

Por isso, os compostos com espectros de massas similares são difíceis de diferenciar, utilizando unicamente a comparação com a livreria. Nestes casos aplica-se o uso de critérios adicionais de identificação, tais como os pontos de ebulição disponíveis dos compostos, a correlação entre os cromatogramas a diferentes temperaturas e especialmente a comparação dos índices de tempo de retenção de Lee, que podem encontrar-se na bibliografia (Lee e co., 1979; Vassilaros e co.; 1982; Rostad e Pereira, 1986). Estes índices de retenções encontram-se tabelados para uma série de compostos e calculam-se na base dos tempos de retenção de uns PAHs, com número de anéis aromáticos crescentes, que se tomam como referência: naftaleno, fenantreno, criseno e benzo(g,h,i)perileno, cujos índices valem 200, 300, 400 e 500 respectivamente. O cálculo deste índice de Lee para um composto x realiza-se de acordo com a equação:

$$I_x = 100 \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + 100n$$

Onde t_x é o tempo de retenção do composto x, t_n , t_{n+1} são, respectivamente, os tempos de retenção dos PAHs de referência anterior e posterior ao composto x, que tem n e n+1 anéis aromáticos, respectivamente.

No caso dos 16 PAHs analisados em modo SIR, dos clorobenzenos e dos clorofenóis, a sua identificação nos cromatogramas, realizou-se por comparação com os tempos de retenção destes compostos em cromatogramas padrões, (preparados, com os padrões internos deuterados). Adicionalmente, para os clorobenzenos e os clorofenóis a relação entre as massas dos iões principais utiliza-se como confirmação da identidade destes compostos. A quantificação de todos estes compostos realizou-se preparando distintas dissoluções com os padrões internos deuterados e os padrões dos compostos a analisar, onde se variava as relações de concentrações entre ambos os grupos de compostos. Mediante a representação da relação entre a massa de um composto e a do padrão deuterado mais próximo frente a relação entre as áreas dos iões principais dos ditos compostos, obteve-se a recta de calibrado de cada um dos compostos.

A inclinação da recta é o que se chama o factor de resposta FR, que é fornecida pela seguinte equação:

$$FR_i = \left(\frac{m_i / A_i}{m_{PI_i} / A_{PI_i}} \right)$$

Onde, m_i e m_{PI_i} , são respectivamente, as massas do composto i e do padrão interno PI_i mais próximo; a A_i e A_{PI_i} , são respectivamente, as áreas dos picos principais do composto i e do padrão interno PI_i mais próximo.

Uma vez determinado o factor resposta para cada composto mediante o calibrado, o cálculo da massa m_i de um composto numa amostra é imediato a partir da equação, visto que no cromatograma correspondente se determinam as áreas A_i e A_{PI_i} e já são conhecidas as quantidades de padrão adicionadas a amostra, m_{PI_i} .

A quantificação daqueles compostos semi-voláteis analisados, em modo Scan, que não disponham de padrão, realizou-se fazendo o uso das áreas totais dos picos. Neste caso supõe-se que a relação massa/área total para o composto é a mesma que a do padrão interno correspondente, neste caso é:

$$FR_i = 1 = \left(\frac{m_i / A_i}{m_{PI_i} / A_{PI_i}} \right)$$

Utilizando esta equação determinou-se a massa para um composto i a partir dos dados do padrão interno y a área total do dito composto. Mas em lugar de se utilizar a relação m_{pi}/A_{pi} do padrão interno mais próximo, interpolou-se entre as relações m_{pi}/A_{pi} dos padrões internos anterior e posterior ao composto, calculando desta forma uma relação m_{pi}/A_{pi} intermédia tendo em conta a proximidade dos tempos de retenção.

Apêndice B.6. Cromatografia de gases com espectrometria de massas de alta resolução (HRGC-HRMS).

A cromatografia de gases de alta resolução (HRGC) utiliza colunas capilares que permitem obter excelentes separações de isômeros, imprescindíveis para a ótima separação do elevado número de congêneres de PCDD/Fs possíveis. Por outra parte a espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) possui a selectividade suficiente para poder diferenciar os PCDD/Fs de todos os demais componentes que coincidentes com eles durante a separação cromatográfica, onde os fragmentos iônicos formados são separados magneticamente de acordo com suas massas moleculares.

Na figura B-5, pode-se observar um exemplo da complexidade da análise às dioxinas. Todos os compostos possuem um ião com a mesma carga/massa nominal (M/Z 322). Tratando-se de uma série de compostos clorados que junto com as dioxinas podem estar presentes na amostra a analisar e uma análise mediante uma cromatografia de gases e espectrometria de massas de baixa resolução resultaria num único pico cromatográfico que englobaria todos os compostos, resultando numa informação errada.

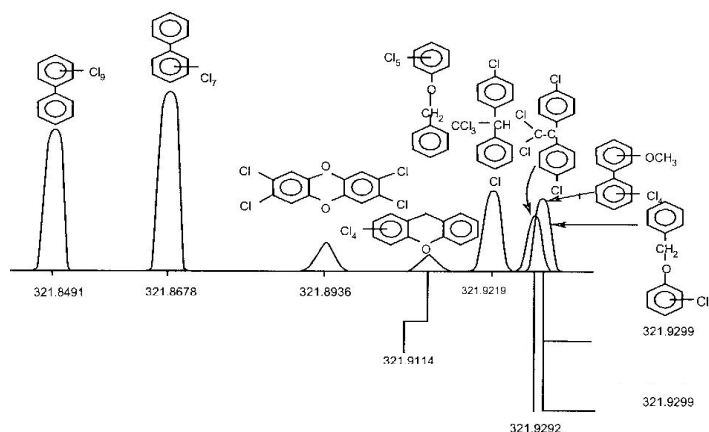


Figura B-5. Exemplo de compostos que podem coincidir com as dioxinas (www.waters.com).

As análises realizaram-se com um cromatógrafo de gases Agilent 6890, com uma coluna DB-5 MS (60 m x 0.25 mm) acoplado a um espectrómetro de massas Micromass AutoSpec-Ultima NT com fonte de impacto de alta resolução, sensibilidade e analisador do sector magnético com geometria de sector triplo trabalhando a uma resolução de 10000. Nas tabelas B-5 e B-6, são descritas as principais condições de operação do equipamento.

Tabela B-5. Condições de operação utilizadas no HRGC-HRMS.

Parâmetro	Valor
Coluna cromatográfica	DB-5 MS (60 m x 0.25mm)
Modo de injeção	PTV
Volume injectado	5 µL
Temperatura fonte de ionização	250 °C
Voltagem do detector (V)	460
Energia de ionização	35 eV

Tabela B-6. Temperaturas de lançamento para as análises de PCDD/Fs no cromatógrafo HRGC-HRMS.

Velocidade (°C/min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
0	2	80
60	0	140
20	1	200
3	8	300

A detecção levada a cabo pelo HRGC-HRMS realiza-se em modo SIR. No caso das Dioxinas/Furanos, a coluna cromatográfica permite separar os distintos congéneres (desde os tetra até os octaclorados, que são os que se analisam) tomando como consideração o seu grau de cloração, o que permite a criação de cinco janelas cromatográficas e por isso um aumento considerável na sensibilidade, pois o detector só examina durante um período de tempo as massas dos iões que aparecem em cada janela e em concreto as massas dos iões principais de cada composto, que dependem do número de cloros. Na tabela mostra-se as massas com que se devem monitorizar e a relação isotópica para as análises de PCDD/Fs.

Tabela B-7. Relação de massas exactas de PCDD/Fs analisadas no HRGC – HRMS.

Janela cromatográfica	Composto	Massa M1	Massa M2	Relação isotópica (M1/M2)
1 Congéneres tetraclorados	TCDF	303.9016	305.8987	M/(M+2) 0.77
	¹³ C-TCDF	315.9419	317.9389	M/(M+2) 0.77
	TCDD	319.8965	321.8936	M/(M+2) 0.77
	¹³ C-TCDD	331.9368	333.9339	M/(M+2) 0.77
2 Congéneres pentaclorados	PeCDF	339.8597	341.8567	(M+2)/(M+4) 1.55
	¹³ C-PeCDF	351.9000	353.8970	(M+2)/(M+4) 1.55
	PeCDD	355.8546	357.8516	(M+2)/(M+4) 1.55
	¹³ C-PeCDD	367.8949	369.8919	(M+2)/(M+4) 1.55
3 Congéneres hexaclorados	HxCDF	373.8208	375.8178	(M+2)/(M+4) 1.24
	¹³ C-HxCDF	383.8639	385.8610	M/(M+2) 0.51
	HxCDD	389.8157	391.8127	(M+2)/(M+4) 1.24
	¹³ C-HxCDD	401.8559	403.8529	(M+2)/(M+4) 1.24
4 Congéneres heptaclorados	HpCDF	407.7818	409.7789	(M+2)/(M+4) 1.05
	¹³ C-HpCDF	417.8253	419.8220	M/(M+2) 0.44
	HpCDD	423.7766	425.7737	(M+2)/(M+4) 1.05
	¹³ C-HpCDD	435.8169	437.8140	(M+2)/(M+4) 1.05
5 Congéneres octaclorados	OCDF	441.7428	443.7398	(M+2)/(M+4) 0.89
	OCDD	457.7378	459.7348	(M+2)/(M+4) 0.89
	¹³ C-OCDD	469.7780	471.7750	(M+2)/(M+4) 0.89

Quantificação mediante o método de diluição isotópica.

Independentemente do programa de software (Masslynx 4.0) que se utiliza para realizar todos os cálculos, deve-se realizar numa folha de cálculo de modo a poder-se confirmá-los. O método de quantificação de PCDD/Fs chama-se de método de diluição isotópica, [48], e o seu fundamento é semelhante para as análises dos 16 PAHs, clorobenzenos e clorofenóis. Em primeiro lugar calcula-se o factor resposta para cada isómero (RRF_m):

$$RRF_m = \frac{A_n/QA_n}{A_m(^{13}C)/QA_m(^{13}C)}$$

Onde o A_m e $A_m(^{13}C)$ correspondem à soma das áreas dos iões M_1 e M_2 do composto nativo (n) e o marcado (m), respectivamente, o QA_m e o $QA_m(^{13}C)$ correspondem a quantidade de composto nativo e marcado. Estes factores determinam-se mediante distintas soluções comerciais de padrões de calibrado (“Calibration Standarts”), que contém os compostos nativos em concentrações crescentes e os compostos marcados com ^{13}C em concentrações constantes.

Uma vez determinado o RRF_m de cada composto e conhecendo a área dos picos do composto e seu padrão marcado correspondente a amostra, o calculo da quantidade do composto presente na amostra realiza-se segundo a equação:

$$M_n = \left(\frac{A_n}{A_m(^{13}C)} \right) \times \left(\frac{(M_m)_{em LCS}}{RRF_n} \right)$$

Onde o M_m é a quantidade de composto presente e $(M_m)_{em LCS}$ é a quantidade do composto marcado introduzido na amostra.

Apêndice C - Resultados do Segundo conjunto de ensaios.

Os resultados que se encontram a vermelho, nas seguintes tabelas, são os que não se encontram nos intervalos de recuperação referenciados anteriormente através da tabela 2-3.

Tabela C-1. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio H1.

Isómero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	45	33	13C-2378-TCDF	77,8	6	Total - tetrafuranos	116
12378-PeCDF	15	7	13C-12378-PeCDF	66,6	2	Total - Tetradioxinas	189
23478-PeCDF	4	11	13C-23478-PeCDF	69,9	1	Total - Penta furanos	11
123478-HxCDF	0	8	13C-123478-HxCDF	43,8	0	Total - Pentadioxinas	15
123678-HxCDF	6	13	13C-123678-HxCDF	26,5	1	Total - Hexa furanos	78
234678-HxCDF	4	7	13C-234678-HxCDF	58,5	1	Total - Hexadioxinas	140
123789-HxCDF	60	13	13C-123789-HxCDF	72,6	8	Total - Hepta furanos	38
1234678-HpCDF	12	14	13C-1234678-HpCDF	69	2	Total - heptadioxinas	11
1234789-HpCDF	0	18	13C-1234789-HpCDF	64,3	0	OCDF	4
OCDF	29	11	13C-1234-TCDD	100	4	OCDD	0
2378-TCDD	0	356	13C-2378-TCDD	62,8	0	Total	603
12378-PeCDD	0	84	13C-12378-PeCDD	66,3	0		
123478-HxCDD	26	10	13C-123478-HxCDD	47	3		
123678-HxCDD	0	9	13C-123678-HxCDD	66,8	0		
123789-HxCDD	20	9	13C-1234678-HpCDD	65,9	2		
1234678-HpCDD	0	12	13C-OCDD	72	0		
OCDD	0	12	13C-123789-HxCDD	100	0		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							2,393

Tabela C-2. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio H2.

Isómero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	9	679	13C-2378-TCDF	59	1	Total - tetrafuranos	131
12378-PeCDF	46	17	13C-12378-PeCDF	55,4	6	Total - Tetradióxinas	98
23478-PeCDF	82	23	13C-23478-PeCDF	59	10	Total - Penta furanos	96
123478-HxCDF	66	20	13C-123478-HxCDF	36,8	8	Total- Pentadióxinas	54
123678-HxCDF	61	27	13C-123678-HxCDF	26,2	8	Total - Hexa furanos	444
234678-HxCDF	219	18	13C-234678-HxCDF	46,5	27	Total- Hexadióxinas	157
123789-HxCDF	116	30	13C-123789-HxCDF	56	15	Total - Hepta furanos	612
1234678-HpCDF	1257	592	13C-1234678-HpCDF	55,9	157	Total - heptadióxinas	8049
1234789-HpCDF	435	807	13C-1234789-HpCDF	51,6	54	OCDF	6629
OCDF	53034	49	13C-1234-TCDD	100	6629	OCDD	3
2378-TCDD	0	67	13C-2378-TCDD	51,1	0	Total	16274
12378-PeCDD	13	16	13C-12378-PeCDD	54,2	2		
123478-HxCDD	0	39	13C-123478-HxCDD	39,8	0		
123678-HxCDD	0	37	13C-123678-HxCDD	53,1	0		
123789-HxCDD	0	36	13C-1234678-HpCDD	52,2	0		
1234678-HpCDD	0	22	13C-OCDD	53,3	0		
OCDD	21	38	13C-123789-HxCDD	100	3		
	Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza						20,86

Tabela C-3. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio H3.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	5	27	13C-2378-TCDF	75,2	1	Total - tetrafuranos	4
12378-PeCDF	15	9	13C-12378-PeCDF	71,5	2	Total - Tetradióxinas	17
23478-PeCDF	0	13	13C-23478-PeCDF	77,7	0	Total - Penta furanos	3
123478-HxCDF	0	10	13C-123478-HxCDF	48,7	0	Total - Pentadióxinas	83
123678-HxCDF	0	16	13C-123678-HxCDF	29,2	0	Total - Hexa furanos	45
234678-HxCDF	0	10	13C-234678-HxCDF	59,5	0	Total - Hexadióxinas	3
123789-HxCDF	0	16	13C-123789-HxCDF	74,2	0	Total - Hepta furanos	44
1234678-HpCDF	9	22	13C-1234678-HpCDF	71,7	1	Total - heptadióxinas	29
1234789-HpCDF	0	32	13C-1234789-HpCDF	63,7	0	OCDF	13
OCDF	104	258	13C-1234-TCDD	100	13	OCDD	24
2378-TCDD	0	6	13C-2378-TCDD	64,9	0	Total	264
12378-PeCDD	0	16	13C-12378-PeCDD	69,5	0		
123478-HxCDD	0	11	13C-123478-HxCDD	50,6	0		
123678-HxCDD	0	11	13C-123678-HxCDD	69,3	0		
123789-HxCDD	0	10	13C-1234678-HpCDD	74,2	0		
1234678-HpCDD	21	12	13C-OCDD	73	3		
OCDD	190	35	13C-123789-HxCDD	100	24		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							0,22

Tabela C-4 Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio H4.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	0	38	13C-2378-TCDF	58,4	0	Total - tetrafuranos	11
12378-PeCDF	10	17	13C-12378-PeCDF	48,8	1	Total - Tetradióxinas	30
23478-PeCDF	4	13	13C-23478-PeCDF	58,1	1	Total - Penta furanos	9
123478-HxCDF	9	13	13C-123478-HxCDF	30,5	1	Total - Pentadióxinas	20
123678-HxCDF	6	21	13C-123678-HxCDF	17,6	1	Total - Hexa furanos	47
234678-HxCDF	3	14	13C-234678-HxCDF	44	0	Total - Hexadióxinas	23
123789-HxCDF	0	13	13C-123789-HxCDF	55,2	0	Total - Hepta furanos	10
1234678-HpCDF	0	35	13C-1234678-HpCDF	52,1	0	Total - heptadióxinas	66
1234789-HpCDF	0	0	13C-1234789-HpCDF		0	OCDF	21
OCDF	167	21	13C-1234-TCDD	100	21	OCDD	0
2378-TCDD	0	17	13C-2378-TCDD	44,7	0	Total	237
12378-PeCDD	13	11	13C-12378-PeCDD	48,7	2		
123478-HxCDD	0	36	13C-123478-HxCDD	50,4	0		
123678-HxCDD	0	43	13C-123678-HxCDD	40,5	0		
123789-HxCDD	0	33	13C-1234678-HpCDD	51,6	0		
1234678-HpCDD	0	18	13C-OCDD	55,9	0		
OCDD	0	19	13C-123789-HxCDD	100	0		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							1,4108

Tabela C-5. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio D1.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	82	336	13C-2378-TCDF	69,5	10	Total - tetrafuranos	238
12378-PeCDF	54	81	13C-12378-PeCDF	62,6	7	Total - Tetradioxinas	56
23478-PeCDF	80	73	13C-23478-PeCDF	62,5	10	Total - Penta furanos	117
123478-HxCDF	38	8	13C-123478-HxCDF	59,2	5	Total- Pentadioxinas	24
123678-HxCDF	41	10	13C-123678-HxCDF	48,5	5	Total - Hexa furanos	45
234678-HxCDF	44	9	13C-234678-HxCDF	55,9	6	Total- Hexadioxinas	46
123789-HxCDF	19	11	13C-123789-HxCDF	64,9	2	Total - Hepta furanos	81
1234678-HpCDF	126	8	13C-1234678-HpCDF	58,6	16	Total - heptadioxinas	88
1234789-HpCDF	13	13	13C-1234789-HpCDF	52,9	2	OCDF	17
OCDF	132	23	13C-1234-TCDD	100	17	OCDD	37
2378-TCDD	0	11	13C-2378-TCDD	60,1	0	Total	747
12378-PeCDD	27	16	13C-12378-PeCDD	63,6	3		
123478-HxCDD	15	95	13C-123478-HxCDD	61,7	2		
123678-HxCDD	22	93	13C-123678-HxCDD	52,2	3		
123789-HxCDD	12	86	13C-1234678-HpCDD	60,5	2		
1234678-HpCDD	118	83	13C-OCDD	50,3	15		
OCDD	297	17	13C-123789-HxCDD	100	37		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							10,773

Tabela C-6. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio D2.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	58	438	13C-2378-TCDF	73,5	7	Total - tetrafuranos	274
12378-PeCDF	78	38	13C-12378-PeCDF	65,3	10	Total - Tetradioxinas	97
23478-PeCDF	126	36	13C-23478-PeCDF	68,9	16	Total - Penta furanos	223
123478-HxCDF	99	176	13C-123478-HxCDF	90,1	12	Total- Pentadioxinas	50
123678-HxCDF	66	194	13C-123678-HxCDF	53,1	8	Total - Hexa furanos	579
234678-HxCDF	400	186	13C-234678-HxCDF	56,3	50	Total- Hexadioxinas	94
123789-HxCDF	345	241	13C-123789-HxCDF	56,3	43	Total - Hepta furanos	1706
1234678-HpCDF	2246	80	13C-1234678-HpCDF	65,4	281	Total - heptadioxinas	11041
1234789-HpCDF	1319	151	13C-1234789-HpCDF	61,6	165	OCDF	47299
OCDF	378390	286	13C-1234-TCDD	100	47299	OCDD	54
2378-TCDD	0	27	13C-2378-TCDD	63,3	0	Total	61416
12378-PeCDD	19	25	13C-12378-PeCDD	69,3	2		
123478-HxCDD	6	61	13C-123478-HxCDD	109,2	1		
123678-HxCDD	0	98	13C-123678-HxCDD	52,2	0		
123789-HxCDD	0	56	13C-1234678-HpCDD	69,8	0		
1234678-HpCDD	0	30	13C-OCDD	68,5	0		
OCDD	429	270	13C-123789-HxCDD	100	54		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							73,536

Tabela C-7. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio D3.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	80	587	13C-2378-TCDF	62,6	10	Total - tetrafuranos	354
12378-PeCDF	82	25	13C-12378-PeCDF	57,6	10	Total - Tetradióxinas	23
23478-PeCDF	100	22	13C-23478-PeCDF	61,9	12	Total - Penta furanos	137
123478-HxCDF	45	94	13C-123478-HxCDF	54,9	6	Total- Pentadióxinas	28
123678-HxCDF	43	87	13C-123678-HxCDF	41,6	5	Total - Hexa furanos	89
234678-HxCDF	59	84	13C-234678-HxCDF	49,9	7	Total- Hexadióxinas	40
123789-HxCDF	0	101	13C-123789-HxCDF	58,6	0	Total - Hepta furanos	44
1234678-HpCDF	164	17	13C-1234678-HpCDF	58,4	21	Total - heptadióxinas	58
1234789-HpCDF	138	27	13C-1234789-HpCDF	58	17	OCDF	151
OCDF	1205	38	13C-1234-TCDD	100	151	OCDD	70
2378-TCDD	13	26	13C-2378-TCDD	51,3	2	Total	994
12378-PeCDD	30	22	13C-12378-PeCDD	58,3	4		
123478-HxCDD	23	24	13C-123478-HxCDD	58	3		
123678-HxCDD	36	25	13C-123678-HxCDD	40,8	4		
123789-HxCDD	14	22	13C-1234678-HpCDD	60,1	2		
1234678-HpCDD	165	25	13C-OCDD	58,9	21		
OCDD	561	53	13C-123789-HxCDD	100	70		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							14,84

Tabela C-8. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio D4.

Isómero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	77	506	13C-2378-TCDF	67,6	10	Total - tetrafuranos	224
12378-PeCDF	89	304	13C-12378-PeCDF	64,9	11	Total - Tetradióxinas	83
23478-PeCDF	47	279	13C-23478-PeCDF	67,1	6	Total - Penta furanos	117
123478-HxCDF	49	33	13C-123478-HxCDF	60,9	6	Total - Pentadióxinas	71
123678-HxCDF	40	32	13C-123678-HxCDF	46,7	5	Total - Hexa furanos	39
234678-HxCDF	0	32	13C-234678-HxCDF	56	0	Total - Hexadióxinas	36
123789-HxCDF	0	38	13C-123789-HxCDF	64,2	0	Total - Hepta furanos	24
1234678-HpCDF	189	26	13C-1234678-HpCDF	62,3	24	Total - heptadióxinas	38
1234789-HpCDF	0	43	13C-1234789-HpCDF	60,4	0	OCDF	18
OCDF	147	49	13C-1234-TCDD	100	18	OCDD	64
2378-TCDD	0	41	13C-2378-TCDD	56,7	0	Total	712
12378-PeCDD	20	28	13C-12378-PeCDD	65,3	2		
123478-HxCDD	0	54	13C-123478-HxCDD	65,8	0		
123678-HxCDD	0	58	13C-123678-HxCDD	42,2	0		
123789-HxCDD	0	49	13C-1234678-HpCDD	62,2	0		
1234678-HpCDD	169	29	13C-OCDD	61,9	21		
OCDD	510	57	13C-123789-HxCDD	100	64		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							7,3045

Tabela C-9. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio G1.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	86	412	13C-2378-TCDF	72,7	11	Total - tetrafuranos	381
12378-PeCDF	123	65	13C-12378-PeCDF	81,2	15	Total - Tetradioxinas	580
23478-PeCDF	0	66	13C-23478-PeCDF	81	0	Total - Penta furanos	49
123478-HxCDF	0	69	13C-123478-HxCDF	60,5	0	Total- Pentadioxinas	138
123678-HxCDF	0	69	13C-123678-HxCDF	56,8	0	Total - Hexa furanos	29
234678-HxCDF	0	73	13C-234678-HxCDF	57,2	0	Total- Hexadioxinas	234
123789-HxCDF	0	69	13C-123789-HxCDF	62,4	0	Total - Hepta furanos	104
1234678-HpCDF	167	57	13C-1234678-HpCDF	66,3	21	Total - heptadioxinas	48
1234789-HpCDF	34	83	13C-1234789-HpCDF	63,9	4	OCDF	142
OCDF	1137	484	13C-1234-TCDD	100	142	OCDD	138
2378-TCDD	0	1720	13C-2378-TCDD	61	0	Total	1845
12378-PeCDD	101	107	13C-12378-PeCDD	68,9	13		
123478-HxCDD	0	324	13C-123478-HxCDD	58,8	0		
123678-HxCDD	0	321	13C-123678-HxCDD	50,3	0		
123789-HxCDD	0	296	13C-1234678-HpCDD	66,6	0		
1234678-HpCDD	186	87	13C-OCDD	51,8	23		
OCDD	1107	195	13C-123789-HxCDD	100	138		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							8,9101

Tabela C-10. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio G2.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	0	1649	13C-2378-TCDF	77,5	0	Total - tetrafuranos	399
12378-PeCDF	223	146	13C-12378-PeCDF	89,9	28	Total - Tetradióxinas	775
23478-PeCDF	190	125	13C-23478-PeCDF	90,8	24	Total - Penta furanos	262
123478-HxCDF	101	117	13C-123478-HxCDF	62,1	13	Total- Pentadióxinas	95
123678-HxCDF	0	122	13C-123678-HxCDF	49,7	0	Total - Hexa furanos	231
234678-HxCDF	276	120	13C-234678-HxCDF	59,7	35	Total- Hexadióxinas	499
123789-HxCDF	216	112	13C-123789-HxCDF	67,2	27	Total - Hepta furanos	804
1234678-HpCDF	1577	93	13C-1234678-HpCDF	69,1	197	Total - heptadióxinas	22372
1234789-HpCDF	838	177	13C-1234789-HpCDF	67,5	105	OCDF	17680
OCDF	141441	1417	13C-1234-TCDD	100	17680	OCDD	93
2378-TCDD	0	103	13C-2378-TCDD	105,4	0	Total	43210
12378-PeCDD	0	169	13C-12378-PeCDD	83,1	0		
123478-HxCDD	0	108	13C-123478-HxCDD	56,3	0		
123678-HxCDD	0	113	13C-123678-HxCDD	52	0		
123789-HxCDD	0	99	13C-1234678-HpCDD	63,9	0		
1234678-HpCDD	0	1672	13C-OCDD	62,7	0		
OCDD	742	195	13C-123789-HxCDD	100	93		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							41,4529

Tabela C-11. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio G3.

Isómero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	0	0	13C-2378-TCDF		0	Total - tetrafuranos	0
12378-PeCDF	0	1486	13C-12378-PeCDF	85,7	0	Total - Tetradioxinas	0
23478-PeCDF	184	1372	13C-23478-PeCDF	80,6	23	Total - Penta furanos	987
123478-HxCDF	118	175	13C-123478-HxCDF	62,7	15	Total- Pentadioxinas	636
123678-HxCDF	123	234	13C-123678-HxCDF	52,7	15	Total - Hexa furanos	515
234678-HxCDF	154	215	13C-234678-HxCDF	59,7	19	Total- Hexadioxinas	207
123789-HxCDF	80	231	13C-123789-HxCDF	67,7	10	Total - Hepta furanos	499
1234678-HpCDF	665	84	13C-1234678-HpCDF	68,5	83	Total - heptadioxinas	7294
1234789-HpCDF	264	115	13C-1234789-HpCDF	62,4	33	OCDF	5612
OCDF	44897	300	13C-1234-TCDD	100	5612	OCDD	64
2378-TCDD	0	0	13C-2378-TCDD		0	Total	15814
12378-PeCDD	0	146	13C-12378-PeCDD	85	0		
123478-HxCDD	0	104	13C-123478-HxCDD	61,8	0		
123678-HxCDD	0	116	13C-123678-HxCDD	56,3	0		
123789-HxCDD	76	95	13C-1234678-HpCDD	63	9		
1234678-HpCDD	0	195	13C-OCDD	49,8	0		
OCDD	514	407	13C-123789-HxCDD	100	64		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							25,18

Tabela C-12. Resultado do conteúdo dos 17 compostos de dioxinas/furanos e seus totais (com LOD, % de recuperação), referentes ao ensaio G4.

Isômero	Pg	LOD	Padrão LCS	% de recuperação dos marcados	Pg/g de cinza	Totais	Pg/g de cinza
2378-TCDF	0	653	13C-2378-TCDF	66,8	0	Total - tetrafuranos	896
12378-PeCDF	87	164	13C-12378-PeCDF	78,5	11	Total - Tetradióxinas	684
23478-PeCDF	196	152	13C-23478-PeCDF	84,1	25	Total - Penta furanos	94
123478-HxCDF	103	118	13C-123478-HxCDF	60,5	13	Total - Pentadióxinas	401
123678-HxCDF	0	108	13C-123678-HxCDF	53,1	0	Total - Hexa furanos	13
234678-HxCDF	0	109	13C-234678-HxCDF	64,8	0	Total - Hexadióxinas	108
123789-HxCDF	0	120	13C-123789-HxCDF	67,6	0	Total - Hepta furanos	153
1234678-HpCDF	436	75	13C-1234678-HpCDF	70,9	55	Total - heptadióxinas	1697
1234789-HpCDF	332	123	13C-1234789-HpCDF	67,9	42	OCDF	1539
OCDF	12315	239	13C-1234-TCDD	100	1539	OCDD	0
2378-TCDD	0	608	13C-2378-TCDD	52	0	Total	5585
12378-PeCDD	218	161	13C-12378-PeCDD	75,6	27		
123478-HxCDD	482	29	13C-123478-HxCDD	158,5	60		
123678-HxCDD	183	189	13C-123678-HxCDD	47	23		
123789-HxCDD	80	26	13C-1234678-HpCDD	70	10		
1234678-HpCDD	356	120	13C-OCDD	46,5	44		
OCDD	0	322	13C-123789-HxCDD	100	0		
Total PCDD/Fs pg I-TEQ/g de cinza							39,997

Apêndice D - Exemplos de cromatogramas

As figuras D-1, D-2 e D-3, mostram exemplos de partes de cromatogramas obtidos na análise de PCDD/Fs através do programa Masslynx 4.0, no caso referente a amostra H2.

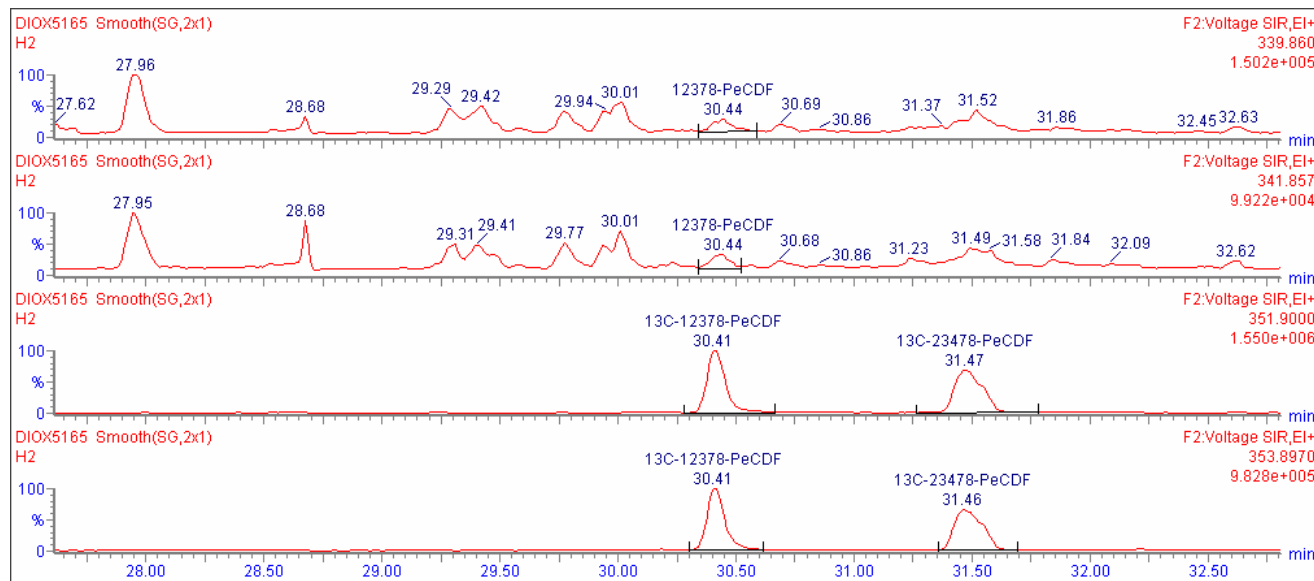


Figura D-1. Exemplo para o composto 12378-PeCDF na amostra H2.

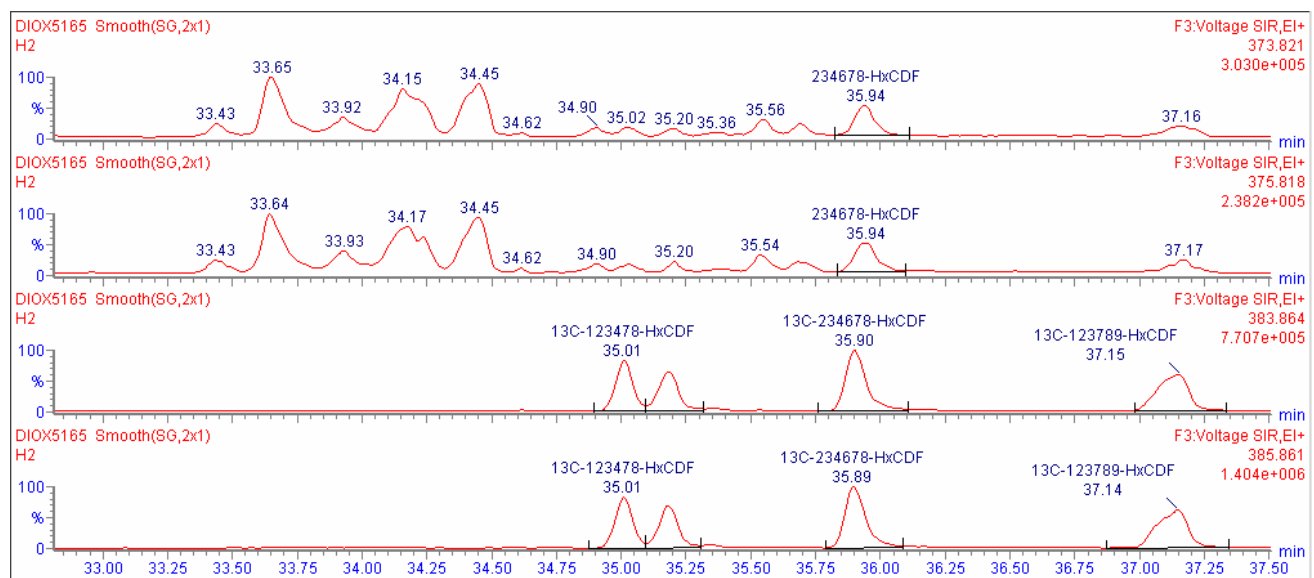


Figura D-2. Exemplo para o composto 234678-HxCDF na amostra H2

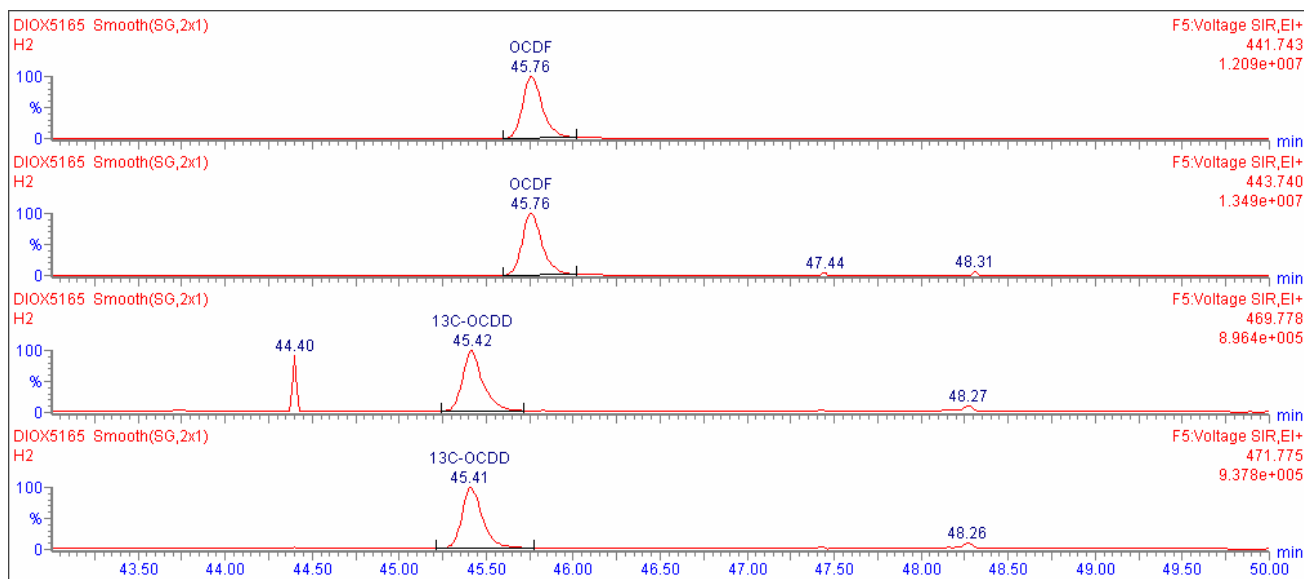


Figura D-3, Exemplo para o composto OCDF na amostra H2

Na figura D-4, encontra-se um cromatograma de Clorobenzenos no método SIR referente a amostra R2. O eixo das abcissas corresponde ao tempo em minutos e o das ordenadas à abundância. Neste cromatograma é difícil de se ver algo porque este foi um ensaio em que não se realizou a limpeza ácido/base, saindo desta forma muitos picos.

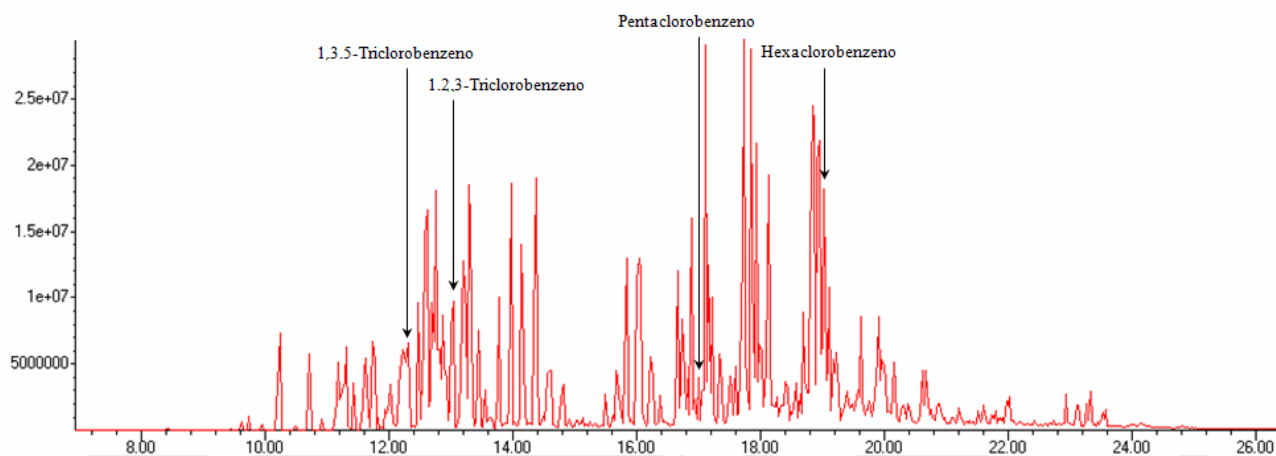


Figura D-4. Cromatograma de Clorobenzenos no método SIR referente a amostra R2.

Estes clorobenzenos podem ser identificados pelos iões principais e secundários e pelo tempo que saem. Existe um padrão através do qual sabíamos o tempo em que tinham de sair.

BIBLIOGRAFIA

- [1] – World health Organisation; 1997; “IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, PCDD/Fs, volumen 69”.
- [2] – U.S.A. EPA; 1999; “PCDD and related compounds update: impact on fish advisories, EPA – 823 – F – 015”.
- [3] – Mocarrelli P., Needham L., Patterson D. Jr., Brabille P. Carrere V; 1991; “Serum concentrations of 2,3,7,8 – tetraclorodibenzo-p-dioxin an test result from select residents of Seveso, Italy”.
- [4] – Olie, Vermeulen, P.L. and Hutzinger; 1997; “Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gases of some municipal incinerators in the Netherlands”.
- [5] – Hasselriis; 1984; “Relationship between combustion conditions and emission of trace pollutants”
- [6] – Ozvacic; 1986; “A review of stack sampling methodology for PCDD/Fs”
- [7] – Vogg H. and Stieglitz; 1986; “Termal behavior of PCDD/F in fly ash from municipal incinerators”.
- [8] – U.S. EPA; 1989; “Municipal waste combustors-background information for proposed standards: post combustión technology performance”.
- [9] – ENDS report; 1997; “Incinerators remain net dioxin source, says ETSU”.
- [10] – Directiva 2000/76/CE do parlamento europeu e do conselho de 4 de dezembro de 2000 relativo à incineração de resíduos, Diário Oficial das Comunidades Europeias 28.12.2000 L 332/91. www.gestion-ambiental.com/norma/ley/300L0076.htm
- [11] – Abe, Kanabayashi, Kimura, Kokado; 1997; “Decomposition of dioxins and related compounds in MSW ash melting”.
- [12] – Jorge Barros e Maria Lopes; 2002; “Estudo da utilização de escórias de RSU na construção de pavimentos”; Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Civil.
- [13] – Reid, j.M.; 2000; “The use of alternative materials in road construction”.
- [14] – Aires Camões; 2005; “Betões de elevado desempenho com elevado volume de cinzas volantes”, universidade do Minho.

- [15] – Jorge Reis, Maria da Graça Lopes; 2006; “Escórias de R.S.U. caracterização mecânica para fins rodoviários”; 10º Congresso Nacional de Geotecnia.
- [16] – Celso luís Felipini; 2005; “Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações”.
- [17] – Pantajali Varanasi, Andrés Fullana; 2006; “Remediation of PCB contaminated soils usig iron nano-particles”.
- [18] – Zhang, Daniel w. Elliot; 2006; “Applications of iron nanoparticles for groundwaters remediation”.
- [19] – Nikolay Kluyev, Andrei Cheleptchikov, Vladimir Soyfi; 2002; “Reductive dechloration of PCDDs by zerovalent iron in subcritical water”.
- [20] – Jing Feng, Teik-thyelim; 2004; “Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn”.
- [21] - Marta Cobo, Andrés Hoyos, Consuelo Correa; 2003; “Dioxinas y furanos en cenizas de incineracion”.
- [22] – Gabarra; 1999; “Supercritical fluid process for removal of PCDD/Fs from fly Ash”.
- [23] – Ikusu; 2002; “Catalytic dechloration of PCDD, PCDF and co-PCB with supported palladium catalysts”, vol 56, pp 393-396.
- [24] – Lisa Lundim; 2007; “Formation and degration of PCDD/Fs in waste incinerations ashes.”
- [25] – Portal das dioxinas e furanos; União protectora do ambiente natural do Brasil; <http://www.upan.org.br/dioxinas/estatisticas.htm>
- [26] – Michelle Allsopp, Pat Costner, Paul Joshnston; 2001; “Conocimientos Actuales sobre los impactos de las incineradoras en la salud humana.”
- [27] – Ignácio Aracil; 2008; “FORMACIÓN DE CONTAMINANTES Y ESTUDIO CINÉTICO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PLÁSTICOS (PE, PVC Y PCP).”
- [28] – Juan Conesa; 2008; “Fenomenos de combustión. Gases y contaminantes”, curso de verano.
- [29] – Yu-Min Chang, Chase-Yang Hug; 2008; “Minimun feeding rate of activated carbon to control dioxin emissions from a large-scale municipal solid waste, incinerator.”
- [30] – john Perez, Alonso Ocampo, Jorge Epinel; 2002; “Dioxinas en procesos de incineracio de desecho.”
- [31] – Gerad Camp; 2002; “Análisis de flujus de substancia: una herramienta aplicad a la evolucion de riesgos por dioxinas en la provincia de Tarragona.”

- [32] – Nehnias Rodrigues Júnior; 1994; “Incineração e dioxinas: análise do aporte teórico disponível.”
- [33] – Maria Francisca Arena; 2008; “ ESTUDIO DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL APROVECHAMIENTO DE LODOS DE DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES URBANAS.”
- [34] – Jaime Puna, Bráulio Baptista; 2008; “A gestão integrada de resíduos sólidos urbanos – perspectiva ambiental e económica - energéticas.”
- [35] – Uwe Düwel, Thomas Herrman e Olaf Pöpke; 1999; “Dioxinas e furanos no âmbito das medições e o impacto ambiental.”
- [36] – Unep; 2005; “PCDD, PCDF Toolkit.”
- [37] – PNUMA; 2005; “Instrumental para PCDD/PCDF 2005.”
- [38] – UNEP; 2005; “Standardized toolkit for indentification and quantification of dioxin and furans realeses.”
- [39] – UPAN; 2008; “Portal das dioxinas e furanos.”
- [40] – Escola superior de biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, www.esb.ucp.pt
- [41] – Environmental and sfatey services for environment Australia; 1999; “Incineracion and dioxins: review of formation process.”
- [42] – Sintef; 2004; “Draf formation and realese of POP’s in the cement industrie.”
- [43] – B. R. Stanmore; 2003; “The formation of dioxins in combustion systems.”
- [44] – Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto; Armando Geraldes; 2004; “Dioxinas e contaminação ambiental”; www.ff.up.pt
- [45] – Lars Sorum; 2004; “Dioxin emissions to air from MSW combustion – Data from some IEA member countries.”
- [46] – Arnold Schecter, Thomas A. Gasiewicz; 2003; “Dioxins and Health.”
- [47] – www.sigmaaldrich.com
- [48] – U.S. Enviromental Protection Agency; 1994; “Method 1613 tetra – through octa – chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC-HRMS.”
- [49] – www.well-labs.com
- [50] – Scientific Testimony an online journal; Frederic Douglas; GC/MS Analysis; www.scientific.org/tutorials/articles/gcms.html

- [51] – The university of Arizona; department of chemistry; “Introduction to mass Spectrometry.”
- [52] – F. Andreola, L. Barbieri, S. Hreglich, I. Lancelotti, L. Morselli, F. Passarini; 2007; “Reuse of incineration bottom and fly ashes to obtain glassy materials.”
- [53] – R. C. C. Monteiro, C.F. Figueiredo, M. S. Alendouro, M.C. Ferro, 2007; “Characterization of MSW bottom ashes towards utilization as glass raw material.”
- [54] - <http://www.esb.ucp.pt/gea/myfiles/pops/>
- [55] – Regulamento (CE) nº 850/2004 do Parlamento europeu e do Conselho, de 29 de Abril de 2004, relativo aos POPs.
- [56] – European Union; 2007; “Dioxin exposure and health”;
<http://ec.europa.eu/environment/dioxin/index.htm>
- [57] - Marcia Freire dos Reis Gorny; 2005; “Degradation of dioxinas and furanos policlorados for ligninolíticos basidiomecetos fungos and its application in biorremediação process”.
- [58] - Hamann R, Weber H, Disse G, Haupt HJ; 1997; “Organohalogen Compd”; 32:400.